

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開2000-233478(P2000-233478
A)

(43)【公開日】

平成12年8月29日(2000. 8. 29)

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication 2000 - 2 334 78 (P2000
- 2 334 78A)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

2000 August 29 days (2000.8 . 29)

Public Availability

(43)【公開日】

平成12年8月29日(2000. 8. 29)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

2000 August 29 days (2000.8 . 29)

Technical

(54)【発明の名称】

積層フィルム

(51)【国際特許分類第7版】

B32B 27/32

B29C 55/12

B32B 7/02

9/00

B65D 65/40

C08J 7/00 303

7/04 CES

C08K 5/05

C08L 23/12

29/04

【FI】

B32B 27/32 Z

B29C 55/12

B32B 7/02

9/00 Z

B65D 65/40 D

C08J 7/00 303

(54) [Title of Invention]

MULTILAYER FILM

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]

B32B 27/32

B29C 55/12

B32B 7/02

9/00

B65D 65/40

C08J 7/00 303

7/04 CES

C08K 5/05

C08L 23/12

29/04

[FI]

B32B 27/32 Z

B29C 55/12

B32B 7/02

9/00 Z

B65D 65/40 D

C08J 7/00 303

7/04 CES P

C08K 5/05

C08L 23/12

29/04 A

【請求項の数】

2

【出願形態】

OL

【全頁数】

17

Filing

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平11-358367

(22)【出願日】

平成11年12月17日(1999. 12. 17)

Foreign Priority

(31)【優先権主張番号】

特願平10-359882

(32)【優先日】

平成10年12月18日(1998. 12. 18)

(33)【優先権主張国】

日本(JP)

Parties

Applicants

(71)【出願人】

【識別番号】

000003182

【氏名又は名称】

株式会社トクヤマ

【住所又は居所】

山口県徳山市御影町1番1号

Inventors

(72)【発明者】

7/04 CES P

C08K 5/05

C08L 23/12

29/04 A

[Number of Claims]

2

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

17

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 11 - 358367

(22) [Application Date]

1999 December 17 days (1999.12 . 17)

(31) [Priority Application Number]

Japan Patent Application Hei 10 - 359882

(32) [Priority Date]

1998 December 18 days (1998.12 . 18)

(33) [Priority Country]

Japan (JP)

(71) [Applicant]

[Identification Number]

3,182

[Name]

TOKUYAMA CORPORATION (DB 69-057-1716)

[Address]

Yamaguchi Prefecture Tokuyama City Mikage-cho 1-1

(72) [Inventor]

【氏名】

杉田 裕三

【住所又は居所】

山口県徳山市御影町1-1 株式会社トクヤマ内

(72)【発明者】

【氏名】

乾 洋治

【住所又は居所】

山口県徳山市御影町1-1 株式会社トクヤマ内

Abstract

(57)【要約】

【課題】

ガスバリア性積層フィルムにおいて、二軸延伸ポリプロピレンフィルムの使用による、外観・仕上がり不良、この不良に伴う酸素バリア性の低下、製袋時の熱融着によるシワの発生によるガスバリア性の低下を全て解消すること。

【解決手段】

フィルムの機械軸方向およびそれと直交する方向における、150 deg C の熱収縮率がいずれも5%以下である二軸延伸ポリプロピレンフィルム並びにその少なくとも片面上に積層された高分子ガスバリア層からなる積層フィルム。

Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フィルムの機械軸方向および該機械軸方向と直交する方向における、150 deg C の熱収縮率がいずれも5%以下である二軸延伸ポリプロピレンフィルムと、該フィルムの少なくとも片面上に積層された高分子ガスバリア層とからなることを特徴とする積層フィルム。

【請求項 2】

高分子ガスバリア層が、(1)金属アルコキシドおよびケイ素アルコキシドよりなる群から選ばれる少なくとも1種のアルコキシドの部分加水分解重縮合物と水溶性高分子との混合物、(2)該部分加水分解重縮合物と水溶性高分子との反応生成物、または(3)該部分加水分解重縮合物、水溶性高分子および該反応生成物との混合物

[Name]

Sugita Yuzo

[Address]

Inside of Yamaguchi Prefecture Tokuyama City Mikage-cho 1 - 1 Tokuyama Corporation (DB 69-057-1716)

(72) [Inventor]

[Name]

Dry Hiroharu

[Address]

Inside of Yamaguchi Prefecture Tokuyama City Mikage-cho 1 - 1 Tokuyama Corporation (DB 69-057-1716)

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

In gas barrier property multilayer film, with use of biaxially drawn polypropylene film, with hot melt adhesion when decreasing and bag manufacturing of oxygen barrier property which accompanies this defect of external appearance * finishing defect, all cancel decrease of gas barrier property with occurrence of the wrinkle.

[Means to Solve the Problems]

machine axis direction of film and that in direction which crosses, heat shrinkage ratio of 150 deg C multilayer film, which consists of polymer gas barrier layer which is laminated on biaxially drawn polypropylene film and at least one surface which in each case are 5% or less

[Claim(s)]

[Claim 1]

machine axis direction and said machine axis direction of film in direction which crosses, multilayer film, which heat shrinkage ratio of 150 deg C consists of the polymer gas barrier layer which is laminated at least on one surface of biaxially drawn polypropylene film and the said film which in each case are 5% or less and makes feature

[Claim 2]

polymer gas barrier layer, partially hydrolyzed condensate of alkoxide of at least 1 kind which is chosen from (1) metal alkoxide and group which consists of silicon alkoxide and water soluble polymer blend, (2) said partially hydrolyzed condensate and is stated of any 1 kind of blend of the water soluble polymer in reaction product, or (3) said partially hydrolyzed condensate, water soluble polymer and said

のいずれか 1 種からなる請求項 1 に記載の積層フィルム。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、二軸延伸ポリプロピレンフィルム(以下、OPP フィルムともいう)を使用した新規な積層フィルムに関するものである。

さらに詳しくは、酸素、水蒸気、窒素等のガスに対するバリア性(ガス不透過性)に優れ、かつ良好な外観を有し、食品等の包装に使用するガスバリア性フィルムとして有用な積層フィルムに関するものである。

【0002】

【従来技術】

OPP フィルムは、良好な加工適性、優れた機械強度、透明性、防湿性、製袋性等の二次加工性などに優れた性質を有しているので、包装用フィルムとして広く使用されている。

【0003】

ところが、上記 OPP フィルムは、ガスバリア性のうち、特に、酸素ガスに対するバリア性が低く、上記包装用途において、これらの性質が要求される場合、例えば、食品包装用途、とりわけ、レトルト食品包装用途においては、使用上の問題があった。

【0004】

そのため、OPP フィルムに酸素等のガスバリア性の機能を付与する目的で、OPP フィルム表面に塩化ビニリデン系樹脂やポリビニルアルコール系樹脂等の水溶性高分子よりなる高分子ガスバリア層を積層することが行われている。

【0005】

また、より高度なガスバリア性を付与するため、特開平 4-345841 号公報、特開平 8-99390 号公報、特開平 9-278968 号公報、特開平 9-291251 号公報等には、金属アルコキシドをゾル-ゲル法により重縮合して得られる無機ポリマーとポリビニルアルコール系樹脂とよりなる組成物を熱硬化することによって縮合させて形成した複合ポリマー層よりなる高分子ガスバリア層を熱可塑性樹脂フィルムに積層して構成された積層フィルム

reaction product consists multilayer film。 which Claim 1 which

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention]

this invention is something regarding novel multilayer film which uses biaxially drawn polypropylene film (Below, even OPP film you say).

Furthermore details are superior in barrier property (gas impermeability) for oxygen、 water vapor、 nitrogen or other gas, at the same time possess satisfactory external appearance, it is something regarding useful multilayer film as gas barrier property film which is used for foodstuff or other packing.

[0002]

[Prior Art]

Because OPP film satisfactory processability、 has had property which is superior in mechanical strength、 transparency、 moisture-proofing property、 bag-making behavior or other secondary processing behavior etc which is superior, it is used widely as the packaging film.

[0003]

However, as for above-mentioned OPP film, among gas barrier property, especially, barrier property for oxygen gas is low, these property are required when in above-mentioned packaging application, problem in regard to use was the for example food packaging application、 especially, regarding retort food packing use.

[0004]

Because of that, with objective which grants function of oxygen or other gas barrier property to OPP film, polymer gas barrier layer which consists of vinylidene chloride type resin and polyvinyl alcohol type resin or other water soluble polymer in OPP film surface is done is laminated .

[0005]

In addition, in order from to grant high-level gas barrier property, in Japan Unexamined Patent Publication Hei 4-345841 disclosure、 Japan Unexamined Patent Publication Hei 8-99390 disclosure、 Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-278968 disclosure、 Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-291251 disclosure etc, the metal alkoxide condensation polymerization doing with sol-gel method , composition which consists of with inorganic polymer and polyvinyl alcohol type resin which are acquired

ムが開示されている。

【0006】

しかしながら、上記高分子ガスバリア層を OPP フィルムに積層して得られる積層フィルムは、これを熱融着して製袋しようとした場合、融着面にシワが発生し、包装袋としてのガスバリア性が低下するという問題を有している。

【0007】

また、OPP フィルム表面に高分子ガスバリア層として前記複合ポリマー層を形成する場合、熱処理時に該フィルムが収縮、カール等を起こし、硬化膜である複合ポリマー層が損傷し、得られる積層フィルムのガスバリア性が低下したり、外観不良等が発生するといった問題点も有していた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明の目的は、OPP フィルムに高分子ガスバリア層を積層した積層フィルムにおいて、OPP フィルムを基材として使用することによる外観・仕上がり不良の問題、該不良による酸素バリア性の低下の問題、さらには、製袋時の熱融着によるシワの発生による包装袋としてのガスバリア性が低下する問題を全て解消した、優れた特性を有する積層フィルムを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく、鋭意研究を重ねてきた。

その結果、熱収縮率を特定の範囲に限定した OPP フィルムを基材として使用し、この基材に高分子ガスバリア層を積層することにより、上記課題が全て解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

すなわち、本発明は、フィルムの機械軸(MD)方向および該機械軸方向と直交する(TD)方向における、150 deg C の熱収縮率がいずれも 5% 以下である二軸延伸ポリプロピレンフィルムと、該フィルムの少なくとも片面上に積層された高分子ガスバリア層とからなることを特徴とする積層フィルムである。

thermal curing it does,condensing with , laminating polymer gas barrier layer which consists of the composite polymer layer which it formed in thermoplastic resin film, multilayer film which isformed is disclosed.

[0006]

But, laminating above-mentioned polymer gas barrier layer in OPP film, as for the multilayer film which is acquired, hot melt adhesion doing this, when bag manufacturing it triesto do, wrinkle occurs in melt adhesion surface, decreases, it has possessed the problem that gas barrier property as packaging.

[0007]

In addition, when aforementioned composite polymer layer is formed in OPP film surface as polymer gas barrier layer, said film contracts at time of thermal processing, curl etchappens, composite polymer layer which is a cured film does damage, gas barrier property of multilayer film which is acquired decreases, it had possessed also problem that poor external appearance etc occurs.

[0008]

[Problems to be Solved by the Invention]

Therefore, as for objective of this invention, in multilayer film which laminates polymer gas barrier layer in OPP film, you use OPP film as substrate by factthat with problem、 said defect of external appearance * finishing defect problem、 of decrease of oxygen barrier property furthermore, with hot melt adhesion at time of bag manufacturing decreases the problem where gas barrier property as packaging all was cancelled withoccurrence of wrinkle, It is to offer multilayer film which possesses characteristic which is superior.

[0009]

[Means to Solve the Problems]

these inventors, in order that above-mentioned objective is achieved,repeated diligent research.

As a result, you can use OPP film which limits heat shrinkage ratio in specifichange as substrate, all you can solve above-mentioned problem by laminating polymer gas barrier layer in this substrate, discovering, this invention it reached to completion.

[0010]

namely, this invention machine axis (MD) direction and said machine axis direction of film in the(TD) direction which crosses, it is a multilayer film which heat shrinkage ratio of 150 deg C consists of polymer gas barrier layer which is laminated at least on one surface of the biaxially drawn polypropylene film and said film which in each case are 5% or less and makesfeature.

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明において、基材フィルムとして使用される OPP フィルムは、二軸延伸によりポリプロピレン分子が配向した構造をなしているため、優れた機械的強度を有するとともに、特に水蒸気に対するガスバリア性に優れ、これに積層される高分子ガスバリア層との組合せによって、高レベルの総合的なガスバリア性を示すことが可能となる。

【0012】

本発明において重要な要件は、上記基材フィルムとして使用される OPP フィルムとして、150 deg C における、MD および TD 方向の熱収縮率(以下、単に熱収縮率ともいう)がいずれも 5% 以下であるものを用いることにある。

【0013】

上記熱収縮率が 5% より大きくなると、高分子ガスバリア層として後記の複合ポリマー層を形成する際の加熱において、熱収縮によるカールの程度が増加し、得られるフィルムの外観不良や、ガスバリア性の低下が生じるので好ましくない。

また、熱融着時にシワの発生が起こりやすく、得られる包装袋のガスバリア性の低下を招くようになるので好ましくない。

【0014】

また、上記 OPP フィルムの熱収縮率は、積層フィルムの外観やバリア性を勘案すると、MD、TD 両方向とも 4% 以下であることがより好ましく、3% 以下であることがさらに好ましい。

【0015】

本発明における OPP フィルムの熱収縮率は、後記の実施例にも示したように、JIS C2318 に記載されている方法に準じて、150 deg C における MD および TD 方向の熱収縮率を測定した値である。

【0016】

なお、前記引用公報には、高分子ガスバリア層を積層する基材フィルムとしてポリプロピレンフィルムを使用することは示されているが、OPP フィルムを使用した積層フィルムにおいて、前記したような種々の課題が発生することについては、何ら記載されていない。

【0011】

[Embodiment of the Invention]

Regarding to this invention, OPP film which is used as base film because polypropylene molecule structure which orientation is done is formed with the biaxial drawing, as it possesses mechanical strength which is superior, is superior in the gas barrier property for especially water vapor, with combination with polymer gas barrier layer which is laminated to this, shows overall gas barrier property of high level, it becomes possible.

【0012】

Regarding to this invention, important requisite in 150 deg C as the above-mentioned base film as OPP film which is used, heat shrinkage ratio (Below, even heat shrinkage ratio you say simply) of the MD and TD direction there are times when those which in each case are 5% or less are used.

【0013】

When above-mentioned heat shrinkage ratio becomes larger than 5%, when forming composite polymer layer of postscript as polymer gas barrier layer, extent of curl to increase with thermal contraction at time of heating, because poor external appearance of film which is acquired and decrease of gas barrier property occur it is not desirable.

In addition, occurrence of wrinkle to be easy to happen at time of hot melt adhesion, because it reaches point where decrease of gas barrier property of packaging which is acquired is caused it is not desirable.

【0014】

In addition, as for heat shrinkage ratio of above-mentioned OPP film, when the external appearance and barrier property of multilayer film are considered, also MD, TD both directions is 4% or less, it is more desirable, it is 3% or less, furthermore it is desirable.

【0015】

As for heat shrinkage ratio of OPP film in this invention, as shown even in Working Example of postscript, it is a value which measured heat shrinkage ratio of MD and TD direction in 150 deg C according to method which is stated in JIS C2318.

【0016】

Furthermore, as for using polypropylene film as base film which laminates the polymer gas barrier layer it is shown in aforementioned quotation disclosure, but what it is not stated concerning kind of various problem which was inscribed occurring in multilayer film which uses OPP film, before.

すなわち、従来、本発明が解決した課題すら知られていず、したがってその解決手段は、本発明者らによって初めて提案されたものである。

【0017】

本発明において、OPP フィルムを構成するポリプロピレン樹脂としては、公知のものが特に制限なく使用される。

例えば、プロピレン単独重合体、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン等のプロピレン以外の α -オレフィンとプロピレンとのランダムまたはブロック共重合体、さらにこれら重合体の混合物が挙げられる。

【0018】

上記ポリプロピレン樹脂の中で、前記 OPP フィルムの好適な熱収縮率、融点等を達成することを勘案すると、プロピレン以外の α -オレフィンの共重合割合が、2 モル%以下であることが好ましく、1 モル%以下であることがより好ましい。

さらに好ましいポリプロピレン樹脂は、プロピレン単独重合体である。

【0019】

また、上記ポリプロピレン樹脂は、結晶性を示す¹³C-NMR によるアイソタクチックペンタッド分率が、0.950-0.995 であることが好ましく、0.970-0.990 である高結晶のポリプロピレン樹脂(以下、高結晶性 PP 樹脂ともいう)を使用することがより好ましい。

【0020】

上記ペンタッド分率が 0.950 より小さい場合は、OPP フィルムの融点が低下し、熱収縮率が高くなったり、防湿性が低下する等の問題が起こりやすくなる。

また、0.995 より大きい場合は OPP フィルム製造時の延伸加工性が低下する。

【0021】

なお、上記アイソタクチックペンタッド分率は、エー・ザンベリ(A.Zambelli)らによってマクロモレキュールズ(Macromolecules),13,267(1980)に発表された¹³C-NMR スペクトルのピーク帰属に基づいて定量されたプロピレンユニット 5 個が連続して等しい立体配置をとる分率である。

【0022】

上記ポリプロピレン樹脂は、公知の製造方法に

Is something which even problem which namely, until recently, the this invention solves is not known, therefore Means of Solution is for first timeproposed with these inventors .

[0017]

Regarding to this invention, as polypropylene resin which forms OPP film, those of public knowledge it is used without especially restriction.

The;al other than for example propylene homopolymer, ethylene, 1- butene, 1- pentene, 1- hexene, 4- methyl -1- pentene or other propylene random or block copolymer, of -olefin and propylene furthermore you can list blend of these polymer.

[0018]

When in above-mentioned polypropylene resin, preferred heat shrinkage ratio, melting point etc of aforementioned OPP film is achieved considers , the;al other than propylene-olefin copolymerization ratio, is 2 mole % or less, it is desirable , it is 1 mole % or less,it is more desirable .

Furthermore desirable polypropylene resin is propylene homopolymer.

[0019]

In addition, as for above-mentioned polypropylene resin, isotactic pentad content, 0.950 -0.995 is with ¹³C-nmr where crystalline is shown, it is desirable, 0.970 - 0.990 uses polypropylene resin (Below, even high crystallinity PP resin you say) of highly crystalline which is more desirable.

[0020]

When above-mentioned pentad content is smaller than 0.950, melting point of the OPP film decreases, heat shrinkage ratio becomes high, or other problem where moisture-proofing property decreases becomes easy to happen.

In addition, when it is larger than 0.995, drawing property at time of OPP film production decreases.

[0021]

Furthermore, above-mentioned isotactic pentad content propylene unit 5 which quantification isdone continuing with Macromolecules (Macromolecules (0024 - 9297, MAMOBX)), ¹³C-nmr spectrum where it is announced to13,267 (1980) on basis of peak assignment A. Zambelli (A.Zambelli), and others is the content which takes equal steric configuration.

[0022]

It can acquire above-mentioned polypropylene resin, with
f i h d f bli k l d

より得ることができる。

例えば、 TiCl_3 、担持型 TiCl_3 、メタロセン系触媒等の公知のポリプロピレン用重合触媒を用いて、上記した単量体を重合する方法が挙げられる。

また、重合後、必要に応じて、過酸化物などによる分解を行ってもよい。

【0023】

上記ポリプロピレン樹脂の DSC におけるピークトップの測定値(融点)は、フィルムの耐熱性を勘案すると、155~165 deg C が好ましく、160~165 deg C がより好ましい。

このような融点を有するポリプロピレン樹脂を用いることにより、前記した OPP フィルムの好ましい融点を容易に達成することができる。

【0024】

また、上記ポリプロピレン樹脂の 230 deg C におけるメルトフローレート(以下、MFR という)は、OPP フィルム製造時の押出性や延伸加工性を勘案すると、1~10g/10min が好ましく、3~6g/10min がより好ましい。

【0025】

本発明において、上記ポリプロピレン樹脂には、本発明の効果を阻害しない程度で他の樹脂を混合することができる。

混合する樹脂としては、特に制限されないが、例えばポリエチレン、ポリブテン等のポリオレフィン系樹脂;ポリオレフィン系ワックス;ポリオレフィン系エラストマー;石油樹脂やテルペン樹脂等の炭化水素系樹脂;エチレンと酢酸ビニル、アクリル酸エステル、アクリル酸モノマーとの共重合体;またはこれらの重合体よりなる2種以上の混合物を挙げることができる。

【0026】

さらに、上記ポリプロピレン樹脂には、必要に応じて本発明の効果を阻害しない範囲で、帯電防止剤、防曇剤、アンチブロッキング剤、酸化防止剤、光安定剤、結晶核剤、滑剤、滑り性付与およびアンチブロッキング性付与を目的とした界面活性剤等の公知の添加剤を配合してもよい。

【0027】

本発明において使用される OPP フィルムは、前記した熱収縮率を有していれば、他の特性は特に制限されるものではなく、目的に応じて、フィルムを構成する原料樹脂の種類、製造条件等

manufacturing method of public knowledge.

Making use of polymerization catalyst for polypropylene of for example TiCl_3 , carrier type TiCl_3 , metallocene catalyst or other public knowledge, you can list the method which polymerizes monomer which was inscribed.

In addition, after polymerizing, it is possible to disassemble with such as according to need, peroxide.

【0023】

As for measured value (melting point) of peak top in DSC of above-mentioned polypropylene resin, when heat resistance of film is considered, 155 - 165 deg C are desirable, 160 - 165 deg C are more desirable.

Before melting point where OPP film which was inscribed is desirable can be achieved easily by using polypropylene resin which possesses this kind of melting point.

【0024】

In addition, as for melt flow rate (Below, you call MFR) in 230 deg C of above-mentioned polypropylene resin, when extrusion behavior and drawing property at time of OPP film production are considered, 1 - 10 g/10 min are desirable, 3 - 6 g/10 min are more desirable.

【0025】

Regarding to this invention, it can mix other resin to the above-mentioned polypropylene resin, with extent which does not obstruct the effect of this invention.

Especially it is not restricted as resin which it mixes. for example polyethylene, polybutene or other polyolefin resin; polyolefin type wax; polyolefin type elastomer; copolymer; of petroleum resin and terpene resin or other hydrocarbon resin; ethylene and vinyl acetate, acrylic acid ester, acrylic acid monomer or blend of 2 kinds or more which consist of these polymer can be listed.

【0026】

Furthermore, in range which does not obstruct effect of the this invention according to need, it is possible to above-mentioned polypropylene resin, to combine detergent or other known additive which designates antistatic agent, antifog agent, antiblocking agent, antioxidant, photostabilizer, crystal nucleation agent, lubricant, lubricity grant and antiblocking property grant as objective.

【0027】

Regarding to this invention, if before it has possessed heat shrinkage ratio which was inscribed, other characteristic is not something which especially is restricted, it is revealed with types, manufacturing condition etc of starting material resin

によって発現される、機械的性質、防湿性、積層フィルムの二次加工性等が優れたものを適宜選択して使用すればよい。

【0028】

例えば、フィルムの耐熱性や防湿性を勘案すると、OPP フィルムの示差走査熱測定(以下、DSC という)によるピークトップの測定値(以下、OPP フィルムの融点ともいう)が、160~180 deg Cであるものが好ましく、165~180 deg Cであるものがより好ましい。

【0029】

上記 OPP フィルムの融点が 160 deg C より低い場合は、熱収縮率が大きくなるので、前記熱収縮率を達成するためには防湿性が低下する傾向にある。

一方、180 deg C より高いものは、OPP フィルムの製造が困難となる傾向にある。

【0030】

また、上記 OPP フィルムは、包装用途、特にガスバリアフィルムとして好適に使用されることを勘案すると透明であることが好ましい。

具体的には、ヘイズ値が 15%以下であることが好ましく、10%以下であることがより好ましい。

【0031】

本発明において、OPP フィルムの厚みは、特に制限されないが、好ましくは 5~100 μ m の範囲で適宜選択される。

【0032】

また、上記 OPP フィルムは、単層フィルムでも多層フィルムでもよい。

たとえば、プロピレン単独重合体を主成分とした単層フィルム、プロピレン単独重合体を主成分とした層と、プロピレンとプロピレン以外の α -オレフィンとのランダム共重合体を主成分とした層との多層フィルム等が挙げられる。

【0033】

上記多層フィルムの場合、熱収縮率等を勘案すると、プロピレン単独重合体を主成分とした層の厚みが、全層厚みの 70%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましい。

which forms film according to objective, selecting those where secondary processing behavior etc of mechanical property、moisture-proofing property、multilayer film is superior appropriately, you should have used OPP film which is used.

【0028】

When heat resistance and moisture-proofing property of for example film are considered, measured value (Below, even melting point of OPP film you say) of peak top, those which are 160 - 180 deg C is desirable with the differential scan thermal measurement (Below, you call DSC) of OPP film, those which are 165 - 180 deg C are more desirable.

【0029】

When melting point of above-mentioned OPP film is lower than 160 deg C, because heat shrinkage ratio becomes large, in order to achieve the aforementioned heat shrinkage ratio, there is a tendency where moisture-proofing property decreases.

As for those which on one hand, are higher than 180 deg C, there is a tendency where production of OPP film becomes difficult.

【0030】

In addition, above-mentioned OPP film when it is used for ideal you consider, as packaging application、especially gas barrier film is transparent, it is desirable.

Concretely, haze value is 15% or less, it is desirable, it is 10% or less, it is more desirable.

【0031】

Regarding to this invention, thickness of OPP film is not restricted especially. It is selected appropriately in range of preferably 5~100 μ m.

【0032】

In addition, above-mentioned OPP film with monolayer film and is good with multilayer film.

You can list layer and propylene and the;al other than propylene the multilayer film etc of layer where which -olefin designates random copolymer as the main component designate monolayer film、propylene homopolymer which designates for example propylene homopolymer as main component as main component.

【0033】

In case of above-mentioned multilayer film, when heat shrinkage ratio etc is considered, thickness of layer which designates propylene homopolymer as the main component, is 70% or more of all layers thickness, it is desirable, it is 80% or more, it is more desirable.

【0034】

本発明に使用される前記熱収縮率を有する OPP フィルムは、前記したポリプロピレン樹脂を用い、以下に示すように、テンター逐次二軸延伸法、テンター同時二軸延伸法等による二軸延伸法における延伸加工条件、熱弛緩処理等の後処理の条件を適宜選択することにより好適に製造することができる。

【0035】

例えば、延伸倍率は、テンター逐次二軸延伸法の場合、MD 方向に 3~5.5 倍、TD 方向に 7~11 倍に延伸することが好適である。

延伸倍率が、MD 方向で 3 倍、TD 方向で 7 倍より小さいとフィルムの機械強度(引張弾性率等)が低下するために好ましくなく、MD 方向で 5.5 倍、TD 方向で 11 倍より大きいと熱収縮率が大きくなるために好ましくない。

【0036】

また、テンター同時二軸延伸の場合の延伸倍率は、MD 方向、TD 方向ともに 4~8 倍であることが好ましい。

延伸倍率が 4 倍より小さいとフィルムの機械強度が低下するために好ましくなく、8 倍より大きいと熱収縮率が大きくなるために好ましくない。

【0037】

上記延伸加工条件としては、上記結晶性ポリプロピレン系樹脂の配向を比較的抑制する温度条件を採用することが重要であり、一般的には、延伸温度を比較的高温に設定して行われる。

【0038】

例えば、延伸温度は、製膜機械の特性によって多少異なるが、例えば、テンター逐次二軸延伸法の場合、MD 延伸は通常ロール延伸により行われ、ロール延伸時の未延伸シートの加熱温度は、130~160 deg C が好ましく、140~155 deg C がより好ましい。

上記 MD 延伸時の未延伸シートの加熱温度が 130 deg C より低い場合は、熱収縮率が大きくなるために好ましくなく、160 deg C より高い場合は、MD シートがロール粘着するために好ましくない。

【0034】

As for OPP film which possesses aforementioned heat shrinkage ratio being used for this invention, as shown below before making use of polypropylene resin which you inscribed, it can produce ideally in biaxial stretching method with such as tenter sequential biaxial stretching method, tenter simultaneous biaxial stretching method the drawing process condition, by selecting condition of thermal relaxation or other post-treatment appropriately.

【0035】

In case of tenter sequential biaxial stretching method, in MD direction in 3 - 5.5 times, TD directions you draw for example draw ratio, in 7 - 11 times, it is ideal .

When draw ratio, with MD direction is smaller than 7 times with 3 times, TD directions, when it is not desirable because mechanical strength (tensile modulus etc) of the film decreases, with MD direction is larger than 11 times with 5.5 times, TD directions it is not desirable because heat shrinkage ratio becomes large.

【0036】

In addition, draw ratio in case of tenter simultaneous biaxial drawing, both MD direction and TD direction is 4 - 8 times, it is desirable .

When draw ratio is smaller than 4 -fold, when it is not desirable because mechanical strength of film decreases, is larger than 8 times it is not desirable because heat shrinkage ratio becomes large.

【0037】

As above-mentioned drawing process condition, adopts temperature condition which controls orientation of above-mentioned crystalline polypropylene resin relatively being important, generally, setting drawing temperature to relatively high temperature, it is done.

【0038】

for example drawing temperature differs more or less in characteristic of film manufacturing machine device, but in case of for example tenter sequential biaxial stretching method, MD drawing is done by roll drawing usually, as for heating temperature of undrawn sheet at time of roll drawing, 130 - 160 deg C are desirable, 140 - 155 deg C are more desirable.

When heating temperature of undrawn sheet at time of above-mentioned MD drawing is lower than 130 deg C, it is not desirable because heat shrinkage ratio becomes large, when it is higher than 160 deg C, MD sheet is not desirable in order roll sticking to do.

【0039】

また、テンター逐次二軸延伸法における TD 延伸は、通常テンター内で行われ、テンター延伸時の加熱温度は、145~165 deg C が好ましく、150~160 deg C がより好ましい。

上記 TD 延伸時の加熱温度が 145 deg C より低い場合は、熱収縮率が大きくなるために好ましくなく、165 deg C より高い場合はフィルムの白化が起こるために好ましくない。

【0040】

一方、テンター同時二軸延伸の場合、延伸時の加熱温度は、145~165 deg C が好ましく、150~160 deg C がより好ましい。

上記延伸時の加熱温度が 145 deg C より低い場合は、熱収縮率が大きくなるために好ましくなく、165 deg C より高い場合はフィルムの白化が起こるために好ましくない。

【0041】

上記延伸加工後、熱弛緩処理として、160~180 deg C の雰囲気温度内で数秒~数十秒程度、MD 方向、TD 方向とも 1~8%程度熱処理を施すことが、OPP フィルムの熱収縮率を所定の範囲まで低減させるために好ましい。

【0042】

前記高結晶性 PP 系樹脂をフィルム原料として使用する場合、上記熱弛緩処理として、MD 方向の処理は特に必要としない場合もあり、その場合、TD 方向について上記熱弛緩処理を行うことによって前記熱収縮率を達成することができる。

また、このような熱弛緩処理は、TD 延伸処理後にライン内で行ってもよい。

【0043】

本発明の積層フィルムにおいて、前記 OPP フィルムに積層される高分子ガスバリア層は、公知のものが特に制限なく使用できる。

例えば、水溶性高分子層、水溶性高分子並びに金属アルコキシドおよび/またはケイ素アルコキシドをゾル-ゲル法により重縮合して得られる酸化物ポリマーよりなり、必要に応じて、該水溶性高分子と酸化物ポリマーとを縮合させてなる複合ポリマー層等が挙げられる。

【0044】

【0039】

In addition, TD drawing in tenter sequential biaxial stretching method is usually done inside tenter, as for heating temperature at time of tenter drawing, 145 - 165 deg C are desirable, 150 - 160 deg C are more desirable.

When heating temperature at time of above-mentioned TD drawing is lower than 145 deg C, it is not desirable because heat shrinkage ratio becomes large, when it is higher than 165 deg C, it is not desirable because whitening of film happens.

【0040】

On one hand, in case of tenter simultaneous biaxial drawing, as for heating temperature at time of the drawing, 145 - 165 deg C are desirable, 150 - 160 deg C are more desirable.

When heating temperature at time of above-mentioned drawing is lower than 145 deg C, it is not desirable because heat shrinkage ratio becomes large, when it is higher than 165 deg C, it is not desirable because whitening of film happens.

【0041】

After description above drawing process, as thermal relaxation, also several seconds~several tens of seconds extent, MD direction and TD direction administer 1 - 8% extent thermal processing inside atmospheric temperature of 160 - 180 deg C, it is desirable in order to decrease heat shrinkage ratio of OPP film to predetermined range.

【0042】

Aforementioned high crystallinity PP-based resin when you use, as film starting material as the above-mentioned thermal relaxation, treatment of MD direction when especially it does not need, there is, in that case, concerning TD direction the above-mentioned thermal relaxation it does aforementioned heat shrinkage ratio can be achieved with.

In addition, after TD drawing it is possible to do this kind of thermal relaxation, inside line.

【0043】

In multilayer film of this invention, polymer gas barrier layer which is laminated to the aforementioned OPP film can use those of public knowledge without especially restriction.

for example water soluble polymer layer, water soluble polymer and metal alkoxide and/or silicon alkoxide condensation polymerization doing with sol-gel method, oxide polymer which is acquired oxide polymer, it consists of, according to need, said water soluble polymer and condensing composite polymer layer etc which becomes it can list.

【0044】

そのうち、上記複合ポリマー層が、水溶性高分子単独よりなる層に比べて、ガスバリア性が優れ、ガスバリア性の湿度依存性が小さく、しかも、塩素系の水溶性高分子に対して焼却性、廃棄性に優れるため、本発明において好適に使用することができる。

【0045】

上記複合ポリマー層としては、(1)金属アルコキシドおよびケイ素アルコキシドよりなる群から選ばれる少なくとも1種のアルコキシドの部分加水分解重縮合物と水溶性高分子との混合物、(2)該部分加水分解重縮合物と水溶性高分子との反応生成物、または(3)該部分加水分解重縮合物、水溶性高分子および該反応生成物との混合物のいずれか1種からなるものが好ましい。

【0046】

上記水溶性高分子は、常温で水に完全に溶解もしくは微分散可能な高分子であり、具体的に例示すると、ポリビニルアルコールおよびその誘導体;一酸化炭素-エチレン系共重合体からなるポリケトン還元して得たポリアルコール;カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどのセルロース誘導体;酸化でんぷん、エーテル化でんぷん、デキストリン等のでんぷん類;ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、またはそのエステル、塩類およびそれらの共重合体等のビニル系共重合体;あるいはこれらの各種重合体のカルボキシシル基、シリル基等による官能基変性重合体等が挙げられる。

【0047】

これらの水溶性高分子の中で、ポリビニルアルコール系重合体およびその誘導体が好ましく、さらに、けん化度 75 モル%以上のポリビニルアルコール、全水酸基の 40 モル%以下がアセタール化されているポリビニルアルコール、ビニルアルコール単位が 60 モル%以上であるエチレン-ビニルアルコール共重合体(以下、EvOH という)等の共重合ポリビニルアルコールがより好ましい。

【0048】

また、上記ポリビニルアルコール系重合体およびその誘導体の重合度は、ガスバリア性や加工性を勘案すると、100-5,000 が好ましく、500-3,000 がより好ましい。

【0049】

Among those, above-mentioned composite polymer layer, gas barrier property to be superior in comparison with layer which consists of water soluble polymer alone, humidity dependence of gas barrier property to be small, furthermore, vis-a-vis water soluble polymer of chlorine type, because incineration characteristic, it is superior in waste disposal property, regarding to this invention, you can use for ideal.

【0045】

As above-mentioned composite polymer layer, reaction product, or (3) said partially hydrolyzed condensate, water soluble polymer and the said reaction product those which consist of partially hydrolyzed condensate of alkoxide of at least 1 kind which is chosen from (1) metal alkoxide and group which consists of silicon alkoxide and of water soluble polymer of blend, (2) said partially hydrolyzed condensate and of any 1 kind of blend of water soluble polymer are desirable.

【0046】

As for above-mentioned water soluble polymer, when with melting or microdispersible polymer, it illustrates to water completely concretely with ambient temperature, reducing polyketone which consists of polyvinyl alcohol and its derivative; carbon monoxide-ethylenic copolymer, the poly alcohol; carboxymethyl cellulose which it acquires, hydroxyethyl cellulose or other cellulose derivative; oxidized starch, etherified starch, dextrin or other starch; polyvinyl pyrrolidone, polyacrylic acid, poly methacrylic acid, or ester, salts and you can list functional group-modified polymer etc with such as those copolymer or other vinyl copolymer; or carboxyl group, silyl group of these various polymer.

【0047】

In these water soluble polymer, polyvinyl alcohol type polymer and its derivative are desirable, furthermore, 40 mole % or less of polyvinyl alcohol, total hydroxy groups of degree of saponification 75 mole % or more ethylene-vinyl alcohol copolymer (Below, you call EvOH) or other copolymerized polyvinyl alcohol where polyvinyl alcohol, vinyl alcohol unit which acetalization is done is 60 mole % or more are more desirable.

【0048】

In addition, as for above-mentioned polyvinyl alcohol type polymer and degree of polymerization of the its derivative, when gas barrier property and fabricability are considered, 100 - 5,000 is desirable, 500 - 3,000 is more desirable.

【0049】

は2種以上の混合物を挙げることができる。

【0050】

上記金属アルコキシドおよびケイ素アルコキシドのうち、特に好適なものは、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラブトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウム、トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、2-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリブトキシシランである。

【0051】

本発明において、複合ポリマー層を形成するための組成物は、上記水溶性高分子と上記金属アルコキシドおよび/またはケイ素アルコキシドとを適宜選択して混合することにより得ることができる。

この場合、上記水溶性高分子と上記金属アルコキシドおよび/またはケイ素アルコキシドとの混合割合は、積層フィルムに形成される複合ポリマー中における、水溶性高分子と酸化金属化合物ポリマーおよび/または酸化ケイ素化合物ポリマーとの配合割合(水溶性高分子/酸化金属化合物ポリマーおよび/または酸化ケイ素化合物ポリマー wt%/wt%)が、10/90~80/20 となるようにその比率を勘案して決定することが良好なガスバリア性を発揮するために好ましい。

該複合ポリマー中の上記割合は、ガスバリア性および湿度依存性等を勘案すると、特に、20/80~70/30 であることがより好ましい。

【0052】

本発明の積層フィルムにおいて、高分子ガスバリア層の厚みは特に制限されないが、積層フィルムのガスバリア性を勘案すると、0.1 μm 以上、特に0.3 μm 以上が好ましく、また、経済性、積層フィルムの効果の二次加工性等を勘案すると、10 μm 以下が好ましく、特に6 μm 以下が好ましい。

【0053】

本発明の積層フィルムを製造する方法において、高分子ガスバリア層の形成方法は特に制限されるものではなく、公知の形成方法が制限なく採用される。

【0054】

【0050】

Above-mentioned metal alkoxide and among silicon alkoxide, any especially preferred things are tetramethoxy silane, tetraethoxysilane, tetra methoxy titanium, tetra ethoxy titanium, tetra butoxy titanium, tetra isopropoxy titanium, tetra methoxy zirconium, tetra ethoxy zirconium, tetra butoxy zirconium, trimethoxy aluminum, triethoxy aluminum, tri isopropoxy aluminum, glycidoxymethyl trimethoxysilane, 2- glycidoxymethyl trimethoxysilane, 3- glycidoxymethyl trimethoxysilane, 3- glycidoxymethyl tributoxysilane.

【0051】

Regarding to this invention, selecting above-mentioned water soluble polymer and the above-mentioned metal alkoxide and/or silicon alkoxide appropriately, it can acquire composition in order to form composite polymer layer, by mixing.

In this case, mixture fraction of above-mentioned water soluble polymer and the above-mentioned metal alkoxide and/or silicon alkoxide in composite polymer which is formed to multilayer film, in order proportion (water soluble polymer/metal oxide chemical compound polymer and/or silicon oxide chemical compound polymer wt%/wt%) of water soluble polymer and metal oxide chemical compound polymer and/or silicon oxide chemical compound polymer, to become with 10/90 - 80/20, considering the ratio, it decides because shows satisfactory gas barrier property it is desirable.

Above-mentioned ratio in said composite polymer is, when gas barrier property and humidity dependence etc are considered, especially, 20/80 - 70/30, it is more desirable.

【0052】

In multilayer film of this invention, thickness of polymer gas barrier layer especially is not restricted. When gas barrier property of multilayer film is considered, 0.1 μm or greater, especially 0.3 μm or greater are desirable, in addition, when secondary processing behavior etc of effect of economy, multilayer film is considered, 10 μm or less are desirable, especially 6 μm or less are desirable.

【0053】

Regarding to method which produces multilayer film of this invention, the formation method of polymer gas barrier layer is not something which especially is restricted, formation method of public knowledge it is adopted without restriction.

【0054】

例えば、前記複合ポリマー層の形成としては、前記特定の熱収縮率を有する OPP フィルムの少なくとも一方の片面に、水溶性高分子および金属アルコキシドおよび/またはケイ素アルコキシドを含む組成物よりなるコート液をコートして、ゾル-ゲル法により金属アルコキシドおよび/またはケイ素アルコキシドを重縮合せしめた後、これを乾燥硬化する方法が一般に採用される。

【0055】

上記コート液の組成は、乾燥硬化までに、OPP フィルム表面上記金属アルコキシドおよび/またはケイ素アルコキシドの重縮合物を形成可能なものであれば特に制限されない。

例えば、水溶性高分子と金属アルコキシドおよび/またはケイ素アルコキシドとを溶媒に均一に溶解または分散させた液状物よりなる組成や、これに必要なに応じて加水分解剤を配合した組成、さらには、金属アルコキシドおよび/またはケイ素アルコキシドを、加水分解剤を必要に応じて添加し、重縮合物である酸化物ポリマーをあらかじめ調製した後、水溶性高分子とともに溶媒に均一に溶解または分散せしめた組成などが挙げられる。

【0056】

上記加水分解剤としては、公知のものが特に制限なく使用される。

具体的には、塩酸等の無機酸、酢酸等の有機酸、または水酸化ナトリウム、アンモニア、有機アミン化合物等のアルカリ水溶液が挙げられるが、水のみでも加水分解剤としての機能を発揮させることが可能である。

【0057】

上記コート液のコート方法としては、高速での薄膜コート可能な、溶液または溶媒分散コーティング法が本発明の実施において好ましく、好適に採用される。

これらコーティング法を具体的に例示すると、コート液を、グラビアコート、リバースコート、スプレーコート、キスコート、ダイコート、メタリングバーコート、チャンバードクター併用グラビアコート、カーテンコートにより OPP フィルム表面上にコートする方法が好適である。

【0058】

上記水溶性高分子を溶解または分散させる溶媒としては、水または水/低級アルコール混合溶媒が好適である。

As formation of for example aforementioned composite polymer layer, in one surface of the at least one of OPP film which possesses aforementioned specific heat shrinkage ratio, coating doing coating liquid which consists of composition which includes water soluble polymer and metal alkoxide and/or silicon alkoxide, method which condensation polymerization after doing the metal alkoxide and/or silicon alkoxide, it dries hardens this is adopted generally by sol-gel method .

【0055】

As for composition of above-mentioned coating liquid, to drying hardening, condensation polymer of above-mentioned metal alkoxide and/or silicon alkoxide if they are formable ones, especially is not restricted in OPP film surface.

for example water soluble polymer and metal alkoxide and/or silicon alkoxide composition which consists of liquid which in solvent in uniform it melts or disperses, or and composition, which combines according to need hydrolysis medicine to this furthermore, metal alkoxide and/or silicon alkoxide, hydrolysis medicine according to need is added, after manufacturing oxide polymer which is a condensation polymer beforehand, With water soluble polymer you can list composition etc which in solvent in the uniform it melts or disperses, or.

【0056】

As above-mentioned hydrolysis medicine, those of public knowledge it is used without especially restriction.

Concretely, you can list hydrochloric acid or other inorganic acid, acetic acid or other organic acid, or sodium hydroxide, ammonia, organic amine compound or other aqueous alkali solution, but as hydrolysis medicine function is shown is possible even in glass.

【0057】

As coating method of above-mentioned coating liquid, thin film coating possibility with the high speed, solution or solvent dispersed coating method it is desirable at time of executing this invention, is adopted ideally.

When these coating method are illustrated concretely, method which coating is done is ideal in OPP film surface coating liquid, with gravure coating, reverse coating, spray coating, kiss coating, Dicoat, metal ring bar coating, chamber doctor combined use gravure coating, curtain coating .

【0058】

Water or water/lower alcohol mixed solvent is ideal as solvent which it melts or disperses above-mentioned water soluble polymer, or.

そのうち、接着性および生産性を勘案すると、水/低級アルコール混合溶媒を用いることがより好ましい。

【0059】

該低級アルコールとしては、炭素数が 1~3 のアルコール、具体的には、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、またはイソプロピルアルコールが好ましい。

水/アルコールの混合比率は、重量比で 99/1~20/80 の範囲から適宜選択される。

【0060】

また、上記コート液中には、OPP フィルムへのコート適性を高めるため、コート液の安定性が阻害されない範囲で、他の水溶性有機化合物を添加してもよい。

具体的には、溶媒として使用される上記低級アルコール以外に、エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類;メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、n-ブチルセロソルブ等のグリコール誘導体;グリセリン、ワックス類等の多価アルコール類;ジオキサン、トリオキサン等のエーテル類;酢酸エチル等のエステル類;メチルエチルケトン等のケトン類;水性イソシアネート、ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂等の水性アンカーコート剤が挙げられる。

【0061】

本発明の積層フィルムの製造方法において、OPP フィルム上にコート液の被膜を乾燥する方法としては、公知の乾燥方法が特に制限なく使用できる。

具体的には、熱ロール接触法、熱媒(空気、オイル等)接触法、赤外線加熱法、マイクロ波加熱法等の 1 種または 2 種以上が挙げられる。

【0062】

これらの中で、フィルム外観等の仕上がりや乾燥効率等を勘案すると、加熱空気接触法や赤外線加熱法が好ましい。

【0063】

特に、前記複合ポリマー層の乾燥においては、ガスバリア性の発現や乾燥効率等を勘案すると、基材フィルムの融点未満の温度範囲において、100 deg C 以上の温度を採用することが好ましい。

また、上記乾燥温度としては、110 deg C 以上より好ましく、特に 120 deg C 以上がさらに好まし

When among those, adhesiveness and productivity are considered, water/lower alcohol mixed solvent is used, it is more desirable .

【0059】

As said lower alcohol, carbon number alcohol, 1 - 3 concretely, methanol, ethanol, n- propyl alcohol, or isopropyl alcohol is desirable.

mixing ratio of water/alcohol with weight ratio is selected appropriately from range 99/1 - 20/80.

【0060】

In addition, in order to raise coating suitability to OPP film, in range where stability of coating liquid is not obstructed, it is possible to add other water soluble organic compound in above-mentioned coating liquid.

Other than above-mentioned lower alcohol which concretely, is used as the solvent, you can list ethyleneglycol, propylene glycol or other glycols; methyl cellosolve, ethyl cellosolve, n- butyl cellosolve or other glycol derivative; glycerine, waxes or other polyhydric alcohol; dioxane, trioxane or other ethers; ethylacetate or other esters; methylethyl ketone or other ketones; aqueous isocyanate, polyethylene imine, epoxy resin or other aqueous anchor coating agent.

【0061】

Without especially restriction in manufacturing method of multilayer film of this invention, as method which dries coating of coating liquid on OPP film, you can use drying method of public knowledge.

Concretely, you can list hot roll contact method, hot medium (air, oil etc) contact method, infrared heating method, microwave heating method or other one, two or more kinds.

【0062】

When among these, film external appearance or other finishing and drying efficiency etc are considered, the hot air contact method and infrared heating method are desirable.

【0063】

Especially, when revelation and drying efficiency etc of gas barrier property are considered at time of drying aforementioned composite polymer layer, adopts temperature of 100 deg C or greater in temperature range under melting point of the base film, is desirable.

In addition, it is more desirable than 110 deg C or greater as the above-mentioned drying temperature, especially 120 deg C

い。

また、基材フィルムの融点より 10 deg C 低い温度以下がより好ましく、特に 15 deg C 低い温度以下がさらに好ましい。

【0064】

上記乾燥時間は、バリア性や乾燥効率等を勘案すると、5 秒~10 分であることが好ましく、10 秒~5 分であることがより好ましい。

【0065】

また、上記乾燥の前後に、必要に応じて、紫外線、X 線、電子線等の高エネルギー線照射を施してもよく、高エネルギー線照射により重合する成分が配合されている場合において、該高エネルギー線照射を施すことが好適である。

【0066】

以上、高分子ガスバリア層が複合ポリマー層である場合について、その形成方法を説明したが、水溶性高分子層の形成方法も、公知の方法によって制限なく実施される。

一般には、前記水溶性高分子を前記溶媒に溶解せしめたコート液を調製し、これを前記コート方法に準じてコートする方法が一般的である。

【0067】

本発明において、高分子ガスバリア層と OPP フィルムとの接着性をより向上せしめ、得られる積層フィルムのガスバリア性、耐久性をより向上させるために、上記 OPP フィルムとして種々の表面処理を施されたものを用いることが好適である。

【0068】

好ましい表面処理 OPP フィルムとして、具体的に例示すると(a)高分子ガスバリア層が積層される側の OPP フィルムの表面が窒素および/または二酸化炭素の雰囲気下でコロナ放電処理および/またはフレイムプラズマ処理に付されている OPP フィルム、(b)高分子ガスバリア層が積層される側の OPP フィルムの表面が窒素および/または二酸化炭素の雰囲気下でコロナ放電処理および/またはフレイムプラズマ処理に付されたのち、その表面上に形成されたアンカーコート層を有する OPP フィルム、および(c)高分子ガスバリア層が積層される側の OPP フィルムの表面がその上に酸変性ポリオレフィン、含エチレンポリオレフィンおよび含ブテン-1 ポリオレフィンより

or greater furthermore are desirable.

In addition, temperature or lower which 10 deg C is lower than melting point of the base film is more desirable, especially 15 deg C low temperature or lower furthermore is desirable.

【0064】

Above-mentioned drying time, when barrier property and drying efficiency etc are considered, is 5 second~10 min, it is desirable, they are 10 second~5 min, it is more desirable.

【0065】

In addition, on front and back of above-mentioned drying, when the component which is possible to administer according to need, ultraviolet light, X-ray, electron beam or other high energy radiation lighting, with high energy radiation lighting it polymerizes is combined putting, it administers said high energy radiation lighting, it is ideal.

【0066】

When above, polymer gas barrier layer is composite polymer layer, being attached, you explained formation method, but also formation method of water soluble polymer layer, is executed with the known method without restriction.

Generally, coating liquid which melts aforementioned water soluble polymer in the aforementioned solvent is manufactured, this method which coating is done is general according to aforementioned coating method.

【0067】

Regarding to this invention, from adhesiveness of polymer gas barrier layer and OPP film improving, from gas barrier property, durability of multilayer film which is acquired in order to improve, it uses those which are administered various surface treatment as the above-mentioned OPP film, it is ideal.

【0068】

As desirable surface treatment OPP film, when it illustrates concretely, after the surface of OPP film side where OPP film, (b) polymer gas barrier layer where surface of OPP film side where (a) polymer gas barrier layer is laminated is attached on corona treatment and/or flame plasma treatment under atmosphere of nitrogen and/or carbon dioxide is laminated is attached on the corona treatment and/or flame plasma treatment under atmosphere of nitrogen and/or carbon dioxide, surface of OPP film side where OPP film, and (c) polymer gas barrier layer which possess anchor coating which was formed on surface are laminated on that acid-modified polyolefine, Layer which consists of polyolefin of at least 1 kind which is chosen from containing ethylene polyolefin and group which consists of the containing butene-1 polyolefin

なる群から選ばれる少なくとも 1 種のポリオレフィンからなる層を有しして該層の表面が窒素および/または二酸化炭素の雰囲気下でコロナ放電処理および/またはフレイムプラズマ処理に付されている OPP フィルム、を挙げることができる。

【0069】

上記(a)の OPP フィルムにおいて、OPP フィルムに施すコロナ放電処理は、処理時の雰囲気が窒素および/または炭酸ガス雰囲気下であることが必要であり、経済性を勘案すると窒素雰囲気であることが好ましい。

【0070】

また、窒素および/または炭酸ガス雰囲気下での酸素濃度は、OPP フィルムと高分子ガスバリア層との接着性を勘案すると、5 容量%以下であることが好ましく、3 容量%以下であることがより好ましい。

【0071】

電圧×電流/(電極幅×フィルム走行速度)(W・min/m²)によって算出されるコロナ放電処理密度は、5~100W・min/m² が好ましく、10~70W・min/m² がより好ましい。

【0072】

すなわち、OPP フィルム表面に対する処理密度が 5W・min/m² より低い場合は、接着性が低下するために好ましくなく、100W・min/m² より高い場合は OPP フィルム同士のブロッキングが発生し、またフィルムの幅方向に対して処理度の異なる処理ムラが発生するために好ましくない。

【0073】

上記コロナ放電処理後の OPP フィルム処理面の濡れ指数は、40~55mN/m が好ましく、45~50mN/m がより好ましい。

濡れ指数が 40mN/m より小さい場合は、接着性が低下するために好ましくなく、55mN/m より高い場合は OPP フィルム同士のブロッキングが発生し、またフィルムの幅方向に対して処理度の異なる処理ムラが発生するために好ましくない。

該処理ムラは、コート時のコートムラや接着強度ムラの要因となるために好ましくない。

【0074】

一方、上記(a)の OPP フィルムにおいて、フレイムプラズマ処理とは、天然ガス、LPG、プロパンガス、ブタンガス等の可燃性ガスをバーナー等

OPP film, where surface of possessing and the said layer is attached on corona treatment and/or flame plasma treatment under atmosphere of nitrogen and/or carbon dioxide can belisted.

【0069】

In OPP film of above-mentioned (a), as for corona treatment which is administered to OPP film, atmosphere when treating is under nitrogen and/or carbon dioxide gas atmosphere, being necessary, when you consider economy, it is a nitrogen atmosphere, it is desirable.

【0070】

In addition, oxygen concentration under nitrogen and/or carbon dioxide gas atmosphere, when adhesiveness of the OPP film and polymer gas barrier layer is considered, is 5 volume % or less, it is desirable, they are 3 volume % or less, it is more desirable.

【0071】

As for corona treatment density which is calculated with voltage X current/ (electrode width X film running speed) (W* min/m²), 5 - 100 W* min/m² are desirable, 10 - 70 W* min/m² are more desirable.

【0072】

When treatment density for namely, OPP film surface is lower than 5 W* min/m², when is not desirable because adhesiveness decreases, is higher than 100 W* min/m² blocking of OPP film occurs, is not desirable because treatment unevenness where degree of treatment differs in addition vis-a-vis transverse direction of film occurs.

【0073】

As for wetting index of OPP film treated surface after description above corona treatment, 40 - 55 mN/m are desirable, 45 - 50 mN/m are more desirable.

When wetting index is smaller than 40 mN/m, when is not desirable because adhesiveness decreases, is higher than 55 mN/m blocking of OPP film occurs, is not desirable because treatment unevenness where degree of treatment differs in addition vis-a-vis transverse direction of film occurs.

said treatment unevenness is not desirable because it becomes coating unevenness at time of coating and factor of adhesion strength unevenness.

【0074】

On one hand, flame plasma treatment when burning natural gas, LPG, propane gas, butane gas or other flammable gas with burner etc, the ionization inside flame which it

により燃焼させた時に生じる火炎内のイオン化したプラズマを、OPP フィルムの表面に吹き付ける処理である。

【0075】

このようなフレームプラズマ処理において、フレームプラズマによる処理強度は、処理される OPP フィルムによって多少異なるが、好ましくは $1\sim 15\text{kcal/m}^2$ の範囲から適宜選択され、 $2\sim 10\text{kcal/m}^2$ がより好ましい。

【0076】

すなわち、処理強度が 1kcal/m^2 より低い場合は、高分子ガスバリア層との接着性が低下するために好ましくなく、 15kcal/m^2 より高い場合は、OPP フィルムが、熱収縮等によるシワの発生や、冷却不良が原因と考えられる端部が熱収縮により厚くなる現象(以下、耳立ち現象という)が発生しやすくなるために好ましくない。

【0077】

上記処理強度は、単位時間(min)、単位バーナー長さ(m)当りのバーナー出力($\text{kcal/m}\cdot\text{min}$)により表される火炎のエネルギー、フィルム走行速度(m/min)、フィルム幅(m)、該フィルムの処理に使用したバーナー長さ(フィルム幅と同じ長さ)(m)から、下記式(1)により算出される。

【0078】

【化 1】

$$\text{処理強度} = \frac{\text{バーナー出力}(\text{kcal/m}\cdot\text{min}) \times \text{処理に使用したバーナー長さ(m)}}{\text{フィルム幅(m)} \times \text{フィルム走行速度(m/min)}} \quad (1)$$

(kcal/m^2)

上記フレームプラズマ処理において、フレームの内炎の先端から被処理物である OPP フィルム表面との距離は、処理レベルの安定性等を勘案すると、 $1\sim 5\text{mm}$ が好ましく、 $1\sim 3\text{mm}$ がより好ましい。

【0079】

また、フレームプラズマ処理は、フィルムの片面に冷却ロールを接触させた状態で、該フィルムの反対面に、フィルムが走行状態でフレームプラズマを吹き付ける方法が一般的である。

その際の冷却ロールの温度は、室温 $\sim 60\text{ deg C}$ の範囲から適宜選択され、 $30\sim 45\text{ deg C}$ が好ましい。

【0080】

occurs is treatment which blows plasma which is done, to surface of OPP film in OPP film of the above-mentioned (a).

【0075】

In this kind of flame plasma treatment, in flame plasma treatment strength differs more or less in OPP film which is treated, but it is appropriately selected from range of preferably $1\sim 15\text{ kcal/m}^2$, $2\sim 10\text{ kcal/m}^2$ are more desirable.

【0076】

When namely, treatment strength is lower than 1 kcal/m^2 , it is not desirable because the adhesiveness of polymer gas barrier layer decreases, when it is higher than 15 kcal/m^2 , the OPP film, end where you can think cause occurrence and the poor cooling of wrinkle with such as thermal contraction phenomena (Below, you call ear standing phenomena) which becomes thick depending upon thermal contraction to occur is not desirable because it becomes easy.

【0077】

Above-mentioned treatment strength is calculated energy, film running speed of flame which is displayed unit time (min), by burner output ($\text{kcal/m}\cdot\text{min}$) per unit burner length (m) (m/min), the film width (m), from burner length (Same length as film width) (m) which is used for treatment of the said film, by below-mentioned Formula (1).

【0078】

[Chemical Formula 1]

In above-mentioned flame plasma treatment, as for distance of OPP film surface which is a matter being treated from end of inside flame of frame, when stability etc of treatment level is considered, $1\sim 5\text{ mm}$ are desirable, $1\sim 3\text{ mm}$ are more desirable.

【0079】

In addition, as for flame plasma treatment, with state which cooling roll contacted one surface of film, in opposite surface of said film, film being running state, method which blows flame plasma is general.

At that case temperature of cooling roll is appropriately selected from range of room temperature $\sim 60\text{ deg C}$, $30\sim 45\text{ deg C}$ are desirable.

【0080】

上記フレイムプラズマ処理した OPP フィルム処理面における濡れ指数は、35~65mN/m が好ましく、40~60mN/m がより好ましく、45~60mN/m がさらに好ましい。

【0081】

上記濡れ指数が 35mN/m より小さい場合は、高分子ガスバリア層との接着性が低下するために好ましくなく、65mN/m より大きい場合は、フィルムの熱収縮によるシワが発生するためや、基材フィルム同士のブロッキングが発生するために好ましくない。

【0082】

フレイムプラズマ処理された OPP フィルムの処理面の表面粗さ(Ra)は、接着性を勘案すると、0.5~100nm が好ましく、1~80nm がより好ましく、2~50nm がさらに好ましい。

【0083】

上記コロナ放電処理とフレイムプラズマ処理は、それぞれ単独で OPP フィルム表面を処理してもよいし、併用して処理してもよいが、処理の順序は、フレイムプラズマ処理を最後に施すことが好ましい。

【0084】

また、本発明で用いられる OPP フィルムの表面処理は、本発明の効果を損わない範囲で、上記処理以外の他の表面処理を併用してもよい。

具体的には、励起不活性ガスによるプラズマ処理、電子線照射処理、紫外線照射処理等が挙げられる。

【0085】

前記(b)の OPP フィルムは、上記のコロナ放電処理および/またはフレイムプラズマ処理を施された OPP フィルムの処理面にアンカーコート層を積層した OPP フィルムであり、その上に形成される高分子ガスバリア層の接着強度が一層向上した、安定な積層フィルムを得ることができる。

【0086】

上記アンカーコート層の形成に使用されるアンカーコート剤としては、公知のものが特に制限されず使用できる。

例えば、イソシアネート系、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリエチレンイミン系、ポリブタジエン系、ポリオレフィン系、アルキルチタネート系

As for wetting index in OPP film treated surface which above-mentioned flame plasma treatment is done, 35 - 65 mN/m are desirable, 40 - 60 mN/m are more desirable, 45 - 60 mN/m furthermore are desirable.

【0081】

When above-mentioned wetting index is smaller than 35 mN/m, it is not desirable because adhesiveness of polymer gas barrier layer decreases, when it is larger than 65 mN/m, wrinkle occurs with thermal contraction of film because and, it is not desirable because blocking of base film occurs.

【0082】

As for surface roughness (Ra) of treated surface of OPP film which flame plasma treatment is done, when adhesiveness is considered, 0.5 - 100 nm are desirable, 1 - 80 nm are more desirable, 2 - 50 nm furthermore are desirable.

【0083】

Above-mentioned corona treatment and flame plasma treatment may treat OPP film surface with the respective alone and, jointly using, it is possible to treat, but the order of treatment administers flame plasma treatment lastly, it is desirable.

【0084】

In addition, surface treatment of OPP film which is used with this invention, in range which does not impair effect of this invention, may jointly use other surface treatment other than above-mentioned treating.

Concretely, you can list plasma treatment, electron beam illumination, ultraviolet light illumination etc with excited inert gas.

【0085】

As for OPP film of aforementioned (b), with OPP film which laminates anchor coating in treated surface of OPP film which is administered above-mentioned corona treatment and/or flame plasma treatment, adhesion strength of polymer gas barrier layer which is formed on that improved more, stability multilayer film can be acquired.

【0086】

Those of public knowledge especially cannot be restricted as anchor coating agent which is used for formation of above-mentioned anchor coating, can use.

You can list for example isocyanate type, polyurethane type, polyester, polyethylene imine type, polybutadiene type, polyolefin type, alkyl titanate or other anchor coating

等のアンカーコート剤が挙げられる。

これらの中で、本発明の効果を勘案すると、イソシアネート系、ポリウレタン系、ポリエステル系のアンカーコート剤が好ましく、イソシアネート化合物、ポリウレタンおよびウレタンプレポリマーの1種または2種以上の混合物および反応生成物、ポリエステル、ポリオールおよびポリエーテルの1種または2種以上とイソシアネートとの混合物および反応生成物、またはこれらの溶液または分散液であることがより好ましい。

【0087】

上記フレームプラズマ処理した二軸延伸ポリプロピレンフィルムの該処理面にアンカーコート層を積層する積層方法としては、特に制限されないが、工業的な実施においては、上記アンカーコート剤のコート液をグラビアコート、リバースコート、スプレーコート、キスコート、ダイコート、メタリングバーコート、チャンバードクター併用グラビアコート等のコート法によって積層する方法が好ましい。

【0088】

また、アンカーコート層の量としては、好ましくは、乾燥重量で $0.01 \sim 5 \text{ g/m}^2$ の範囲から適宜選択され、 $0.1 \sim 2 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。

【0089】

前記(c)のOPPフィルムは、OPPフィルムの表面に酸変性ポリオレフィン層を形成した後、その表面を前記コロナ放電処理および/またはフレームプラズマ処理したOPPフィルムであり、その上に形成される高分子ガスバリア層の接着強度が一層向上した、安定な積層フィルムを得ることができる。

【0090】

上記酸変性ポリオレフィン層を構成する樹脂としては、接着性等を勘案すると、総量で、不飽和有機酸無水物に由来する単量体単位が $0.01 \sim 15$ 重量%、より好ましくは $0.1 \sim 10$ 重量%含まれているものが好適である。

また、酸変性ポリオレフィン樹脂は単独であっても、酸変性ポリオレフィン樹脂とポリオレフィン樹脂との混合物であってもよい。

【0091】

上記不飽和有機酸無水物に由来する単量体単位が 0.01 重量%より少ない場合は、接着性が低下するために好ましくなく、 10 重量%より多い場合は透明性が低下するために好ましくない。

agent.

When among these, effect of this invention is considered, anchor coating agent of the isocyanate type, polyurethane type, polyester is desirable, blend and reaction product, of one, two or more kinds and isocyanate of blend and reaction product, polyester, polyol and polyether of one, two or more kinds of isocyanate compound, polyurethane and urethane prepolymer or they are these solution or a dispersion, is more desirable.

【0087】

Especially it is not restricted as laminate method which laminates anchor coating in said treated surface of biaxially drawn polypropylene film which above-mentioned flame plasma treatment is done. Regarding industrial practice, method which laminates coating liquid of the above-mentioned anchor coating agent with gravure coating, reverse coating, spray coating, kiss coating, Dicoat, metal ring bar coating, chamber doctor combined use gravure coating or other coating method is desirable.

【0088】

In addition, with preferably, dried weight it is appropriately selected from range of $0.01 \sim 5 \text{ g/m}^2$ as quantity of anchor coating, $0.1 \sim 2 \text{ g/m}^2$ are more desirable.

【0089】

As for OPP film of aforementioned (c), after forming acid-modified polyolefin layer in surface of OPP film, with OPP film which surface the above-mentioned corona treatment and/or flame plasma treatment is done, adhesion strength of polymer gas barrier layer which is formed on that improved more, stability multilayer film can be acquired.

【0090】

When adhesiveness etc is considered as resin which forms the above-mentioned acid-modified polyolefin layer, with total weight, monomer unit which derives in unsaturated organic acid anhydrous ones $0.01 \sim 15$ weight%, more preferably $0.1 \sim 10$ weight% those which are included is ideal.

In addition, acid-modified polyolefine resin even with alone, is good even with blend of acid-modified polyolefine resin and polyolefin resin.

【0091】

When monomer unit which derives in above-mentioned unsaturated organic acid anhydrous ones is less than 0.01 weight%, it is not desirable because adhesiveness decreases, when it is more than 10 weight%, it is not desirable because transparency decreases

[0092]

上記酸変性ポリオレフィン樹脂としては、下記に示す不飽和有機酸無水物、あるいは不飽和有機酸無水物およびその誘導体を、共重合あるいはグラフト変性したポリオレフィンが好適であり、具体的には、不飽和有機酸無水物、あるいは不飽和有機酸無水物およびその誘導体で変性された、酸変性ポリプロピレン、酸変性ポリエチレン、酸変性エチレン-プロピレン共重合体、酸変性エチレン-酢酸ビニル共重合体、酸変性エチレン-ブテン共重合体、酸変性プロピレン-ブテン共重合体等が挙げられる。

[0093]

その中でも、透明性、耐熱性等を勘案すると不飽和有機酸無水物、あるいは不飽和有機酸無水物およびその誘導体で変性された、酸変性ポリプロピレンが好ましい。

[0094]

上記酸変性ポリオレフィン樹脂の MFR は、特に制限されないが、表面への極性基の移行、加工性等を勘案すると、0.1~150g/10min の範囲から適宜選択され、5~100g/10min が好ましい。

[0095]

上記不飽和有機酸無水物としては、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の酸無水物が挙げられる。

また、上記酸無水物とジオール、アミノアルコール、ジアミン等より得られる酸無水物誘導体を併用することもできる。

上記ジオール、アミノアルコール、ジアミン等は特に制限されないが、エチレングリコール、プロピレングリコール等のジオール、アミノエタノール、アミノブタノール等のアミノアルコール、エチレンジアミン、ジアミノブタン等のジアミン等が挙げられる。

[0096]

本発明で用いられる酸変性ポリオレフィン層において、上記酸変性ポリオレフィン樹脂と混合されるポリオレフィン樹脂としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン- α -オレフィン共重合体等のポリオレフィンが特に制限されず使用できるが、これらの中で、透明性、耐熱性等を勘

transparency decreases.

[0092]

As above-mentioned acid-modified polyolefine resin, unsaturated organic acid anhydrous ones or unsaturated organic acid anhydrous ones and its derivative which are shown on description below, copolymerization or polyolefin which grafted is done being ideal, concretely, modified it was done with unsaturated organic acid anhydrous ones or unsaturated organic acid anhydrous ones and its derivative, acid-modified polypropylene, acid-modified polyethylene, acid-modified ethylene-propylene copolymer, acid-modified ethylene-vinyl acetate copolymer, acid-modified you can list the ethylene-butene copolymer, acid-modified propylene-butene copolymer etc.

[0093]

Even among those, when transparency, heat resistance etc is considered, modified it was done with unsaturated organic acid anhydrous ones or unsaturated organic acid anhydrous ones and its derivative, acid-modified polypropylene is desirable.

[0094]

MFR of above-mentioned acid-modified polyolefine resin is not restricted especially. When movement and fabricability etc of polar group to surface are reconsidered, it is appropriately selected from range of 0.1 - 150 g/10 min, 5 - 100 g/10 min are desirable.

[0095]

Making above-mentioned unsaturated organic acid anhydrous ones, concretely, you can list acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, fumaric acid, itaconic acid, citraconic acid or other acid anhydride.

In addition, it is possible also from above-mentioned acid anhydride and diol, amino alcohol, diamine etc to jointly use acid anhydride derivative which is acquired.

Above-mentioned diol, amino alcohol, diamine etc especially is not restricted. You can list ethyleneglycol, propylene glycol or other diol, aminoethanol, amino butanol or other amino alcohol, ethylenediamine, diaminobutane or other diamine etc.

[0096]

polypropylene, polyethylene, ethylene- α -olefin copolymer or other polyolefin especially cannot be restricted is mixed as the polyolefin resin which in acid-modified polyolefin layer which is used with this invention, the above-mentioned acid-modified polyolefine resin, can use, but when among these, transparency, heat resistance etc is

案すると、ポリプロピレン単独重合体、エチレンに由来する単量体単位を 0.1~15 モル%含むエチレン-プロピレンランダム共重合体、エチレンおよび 1-ブテンに由来する単量体単位を 1~15 モル%含むエチレン-プロピレン-1-ブテンランダム共重合体が好ましい。

【0097】

上記ポリオレフィン樹脂の MFR は、押出加工性等を勘案すると、0.1~20g/10min の範囲から適宜選択され、1~10g/min が好ましい。

【0098】

上記酸変性ポリオレフィン層の厚み構成比は、特に制限されないが、接着性、加工性、コスト等を勘案すると、1~50%の範囲から適宜選択され、5~30%が好ましい。

【0099】

また、前記(c)の OPP フィルムにおいて、上記酸変性ポリオレフィン層に対して実施されるコロナ放電処理および/またはフレーム処理は、前記(a)の積層フィルムで詳述した条件下に、コロナ放電処理後における処理面の濡れ指数が、40~55mN/m、好ましくは 45~50mN/m となるように行うことが好ましい。

【0100】

以上のような処理を施された処理面を有する OPP フィルムを用い、前記方法によって高分子ガスバリア層を形成することによってガスバリア性、耐久性に一層優れた本発明の積層フィルムを得ることができる。

【0101】

本発明の積層フィルムは、さらに、高分子ガスバリア層の表面に任意の熱可塑性樹脂フィルムをさらに積層することにより、本発明の効果に加えて種々の機能を有する積層フィルムとすることができる。

【0102】

上記した積層フィルムにおいて、さらに積層される熱可塑性樹脂フィルムの原料樹脂である熱可塑性樹脂としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート等のポリエステル系樹脂、ナイロン 6、ナイロン 12 等のポリアミド系樹脂、ポリ塩化ビニル、エチレン酢酸ビニル共重合体またはそのけん化物、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサ

considered, monomer unit which derives in polypropylene homopolymer, ethylene 0.1 - 15 mole % monomer unit which derives in ethylene-propylene random copolymer, ethylene and 1-butene where it includes 1 - 15 mole % the ethylene-propylene -1-butene random copolymer which is included is desirable.

【0097】

MFR of above-mentioned polyolefin resin, when extrusion behavior etc is considered, is appropriately selected from range of 0.1 - 20 g/10 min, 1- 10 g/min are desirable.

【0098】

thickness configuration ratio of above-mentioned acid-modified polyolefin layer is not restricted especially. When adhesiveness, fabricability, cost etc is considered, it is appropriately selected from 1- 50% range, 5 - 30% is desirable.

【0099】

In addition, corona treatment and/or flame treatment which is executed in OPP film of theaforementioned (c), vis-a-vis above-mentioned acid-modified polyolefin layer, under the condition which is detailed with multilayer film of aforesaid (a), inorder wetting index of treated surface in after corona treatment, to become 40 - 55 mN/m, preferably 45~50 mN/m, it does, it is desirable .

【0100】

multilayer film of this invention which is superior more in gas barrier property, durability polymer gas barrier layer is formed with can be acquired with aforesaid method like above making use of OPP film which possesses treated surface which is administered treatment.

【0101】

It can designate multilayer film of this invention, as multilayer film which possesses various function furthermore, by furthermore laminating thermoplastic resin film of option in surface of polymer gas barrier layer, in addition to effect of this invention.

【0102】

for example polyethylene, polypropylene or other olefinic resin, polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, polyethylene-2,6-naphthalate or other polyester resin, nylon 6, nylon 12 or other polyamide resin, polyvinyl chloride, ethylene vinyl acetate copolymer or saponification product, polystyrene, polycarbonate, polysulfone, polyphenylene oxide, polyphenylene sulfide, aromatic polyamide, polyimide, polyamideimide, polyacrylonitrile, polyvinyl alcohol etc, and you can list these copolymer as thermoplastic resin which is a starting

イド、ポリフェニレンサルファイド、芳香族ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール等、およびこれらの共重合体が挙げられる。

【0103】

また、本発明の積層フィルムは、上記ガスバリア機能に加えて、内容物が包装材料に付着することによって生じる、熱シール不良等の問題を防止する目的で、シール面となるフィルム面の表面固有抵抗 $\log \Omega$ が 11 以下となるように積層フィルムの表面固有抵抗を調整することが好適である。

【0104】

上記した積層フィルムの表面固有抵抗を調整する方法としては、公知の帯電防止方法により処理することにより達成できる。

例えば、積層フィルム表面に帯電防止剤を塗布する方法、フィルムの原料樹脂中に帯電防止剤を配合する方法等が挙げられる。

【0105】

上記帯電防止剤としては、公知の帯電防止剤の中で、樹脂との相溶性、熱安定性、物性、環境適合性、低コスト等を勘案して 1 種または 2 種以上を適宜選択して用いればよい。

上記帯電防止剤を具体的に例示すると、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル等の多価アルコールの脂肪酸エステル系帯電防止剤、アルキルジエタノールアミン、アルキルジエタノールアミン脂肪酸エステル等のアルキルアミン系帯電防止剤、ジエタノールアミンと脂肪酸よりなるアルキルジエタノールアミド系帯電防止剤、トリアルキルベンジルアンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩等のカチオン系帯電防止剤、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルリン酸塩等のアニオン系帯電防止剤、アルキルベタイン、アルキルイミダゾリン等の両性イオン系帯電防止剤等が挙げられる。

これらの中で、帯電防止性、ブロッキング等を勘案するとグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、アルキルジエタノールアミン、アルキルジエタノールアミン脂肪酸エステル、アルキルジエタノールアミドの 1 種または 2 種以上の帯電防止剤が好ましい。

material resin of thermoplastic resin film which is laminated in multilayer film which you inscribed, furthermore.

【0103】

In addition, in order with objective which contents occurs in the packaging material it deposits due to as for multilayer film of this invention, in addition to above-mentioned gas barrier function, prevents hot seal defective or other problem, for surface specific resistance $\log \Omega$ of film surface which becomes seal surface to become 11 or less, surface specific resistance of multilayer film is adjusted is ideal.

【0104】

As method which adjusts surface specific resistance of multilayer film which you inscribed, it can achieve treating with antistatic method of public knowledge by.

On for example multilayer film surface method coating fabric of doing antistatic agent. You can list method etc which combines antistatic agent in starting material resin of film.

【0105】

As above-mentioned antistatic agent, in antistatic agent of public knowledge, considering compatibility, thermal stability, property, environment compatible, low cost etc of resin, selecting one, two or more kinds appropriately, it should have used.

When above-mentioned antistatic agent is illustrated concretely, you can list fatty acid ester antistatic agent, alkyl diethanolamine, alkyl diethanolamine fatty acid ester or other alkyl amine type antistatic agent, diethanolamine of glycerin fatty acid ester, sorbitan fatty acid ester, pentaerythritol fatty acid ester, polyethylene glycol fatty acid ester, polyglycerine fatty acid ester or other polyhydric alcohol and alkyl diethanol amide type antistatic agent, trialkyl benzyl ammonium salt, tetraalkyl ammonium salt or other cationic antistatic agent, alkylbenzene sulfonate and alkyl sulfonate, alkyl sulfonate, alkyl phosphate or other anionic antistatic agent, alkyl betaine, alkyl imidazoline or other amphoteric antistatic agent etc which consist of aliphatic acid.

When among these, antistatic property, blocking etc is considered, antistatic agent of one, two or more kinds of glycerin fatty acid ester, sorbitan fatty acid ester, alkyl diethanolamine, alkyl diethanolamine fatty acid ester, alkyl diethanol amide is desirable.

また、上記脂肪酸およびアルキルアミンのアルキル基の炭素数は、帯電防止性等を勘案すると6~22が好ましく、12~20がより好ましい。

【0106】

上記表面固有抵抗を調整した積層フィルムにおいて、高分子ガスバリア層上に表面固有抵抗 $\log \Omega$ が 11 以下である熱可塑性樹脂フィルムを積層する態様が好ましい。

【0107】

具体的層構成としては、高分子ガスバリア層/表面固有抵抗 $\log \Omega$ が 11 以下である OPP フィルム、表面固有抵抗 $\log \Omega$ が 11 以下である熱可塑性樹脂フィルム/高分子ガスバリア層/OPP フィルム、表面固有抵抗 $\log \Omega$ が 11 以下である OPP フィルム/高分子ガスバリア層/表面固有抵抗 $\log \Omega$ が 11 以下である熱可塑性樹脂フィルム等が挙げられる。

【0108】

また、上記の層構成において、食品包装における内容物の静電気による付着を防止することおよび袋包装用途に用いる場合には、表面固有抵抗 $\log \Omega$ が 11 以下である熱可塑性樹脂フィルムがシーラントフィルムであることが好適である。

【0109】

上記表面固有抵抗 $\log \Omega$ が 11 以下である熱可塑性樹脂フィルムの厚みは、5~100 μm が好ましく、10~80 μm がより好ましい。

【0110】

本発明の積層フィルムの用途は、特に制限されないが、ガスバリア(酸素バリア、窒素バリア、炭酸ガスバリア等)フィルム等の食品包装用フィルム、特に水物食品包装用、ボイル、レトルト殺菌処理包装用フィルムとして好適である。

被包装物としては特に制限されないが、具体的には、漬物、惣菜、佃煮、こんにゃく、味噌、かまぼこ、ちくわ、水産加工品、ハンバーグ、ウインナー、ソーセージ、ハム、その他の畜肉加工品、チーズ、バター、切り餅、とろろ昆布、カレー、シチュー、パックごはん、等の食品が挙げられる。

さらには、農薬、医薬、肥料、精密材料等の、医療、電子、化学、機械等の産業包装用途に用いてもよい。

In addition, as for above-mentioned aliphatic acid and carbon number of the alkyl group of alkyl amine, when antistatic property etc is considered, 6 - 22 is desirable, 12 - 20 is more desirable.

【0106】

embodiment which laminates thermoplastic resin film where surface specific resistance $\log \Omega$ is 11 or less on polymer gas barrier layer in multilayer film which adjusted above-mentioned surface specific resistance, is desirable.

【0107】

As concrete layer configuration, you can list thermoplastic resin film etc where the OPP film/polymer gas barrier layer/surface specific resistance $\log \Omega$ where thermoplastic resin film /polymer gas barrier layer/OPP film, surface specific resistance $\log \Omega$ where OPP film, surface specific resistance $\log \Omega$ where the polymer gas barrier layer/surface specific resistance $\log \Omega$ is 11 or less is 11 or less is 11 or less is 11 or less.

【0108】

In addition, when it uses especially and sack packaging application which prevent deposit with static electricity of contents in food packaging in the above-mentioned layer configuration, thermoplastic resin film where surface specific resistance $\log \Omega$ is 11 or less is sealant film, it is ideal.

【0109】

As for thickness of thermoplastic resin film where above-mentioned surface specific resistance $\log \Omega$ is 11 or less, 5 - 100 μm are desirable, 10 - 80 μm are more desirable.

【0110】

application of multilayer film of this invention is not restricted especially. It is ideal gas barrier (oxygen barrier, nitrogen barrier, carbon dioxide gas barrier etc) film or other food packaging film, as especially water thing food packaging, boiling, retort sterilization packaging film.

As item to be packaged especially it is not restricted. Concretely, pickles, dish, tsukudani, konjak (devil's tongue), Miso, fish paste cake, tube-shaped fish paste cake, processed seafood, hamburger, etc you can list inner, sausage, ham, other meat processed goods, teas, butter, cutting rice cake, tangle flakes, curry, stew, packed rice, or other foodstuff.

Furthermore, it is possible to use for pesticide, drug, fertilizer, precision material or other, medicine, electron, chemistry, machine or other industry packaging application

【0111】

【実施例】

以下、本発明を実施例および比較例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0112】

なお、以下の実施例および比較例における樹脂およびフィルム物性等については下記の方法により行った。

【0113】

(1)原料樹脂の DSC による主ピークの測定 約 5~6mg の試料を秤量後、アルミパンに封入し、示差熱量計にて 20ml/min の窒素気流中で室温から 235 deg C まで昇温し、この温度で 10 分間保持し、次いで 10 deg C/min で室温まで冷却する。

この後、昇温速度 10 deg C/min で得られる融解曲線より、主ピークを測定した。

【0114】

(2)フィルムの DSC による主ピークの測定 約 5~6mg の試料を秤量後、アルミパンに封入し、示差熱量計にて 20ml/min の窒素気流中、昇温速度 10 deg C/min で室温から 235 deg C まで昇温し、得られる融解曲線より、主ピークを測定した。

【0115】

(3)MFR JIS K7210 に準拠して測定した。

【0116】

(4)ペンタッド分率(mmmm 値)および共重合組成 日本電子製の JNM-GSX-270(¹³C-核共鳴周波数 67.8MHz)を用い、次の条件で測定した。

【0117】

測定モード	: 1H-完全デカップリング
Measurement Mode	: 1 H - complete decoupling
パルス幅	: 7.0 マイクロ秒 (C45度)
pulse width	: 7.0 microsecond (C 45-degree)

application.

【0111】

[Working Example(s)]

Below, listing Working Example and Comparative Example, you explain this invention, but this invention is not something which is limited in these Working Example.

【0112】

Furthermore, it did with below-mentioned method concerning the resin and film property etc in Working Example and Comparative Example below.

【0113】

After measured weight, it encloses sample of measurement approximately 5 - 6 mg of main peak into aluminum pan with DSC of (1) starting material resin, with differential calorimeter in nitrogen stream of 20 ml/min temperature rise does from room temperature to 235 deg C, 10 min keeps with this temperature, with 10 deg C/min cools next to room temperature.

After this, from melting curve which is acquired with heating rate 10 deg C/min, main peak was measured.

【0114】

After measured weight, it enclosed sample of measurement approximately 5 - 6 mg of main peak into aluminum pan with DSC of (2) film, with differential calorimeter in nitrogen stream of 20 ml/min, with the heating rate 10 deg C/min temperature rise did from room temperature to 235 deg C, from melting curve which is acquired, it measured main peak.

【0115】

Conforming to (3) MFR JIS K7210, it measured.

【0116】

(4) pentad content (mmmm value) and making use of JNM-GSX-270 (¹³C-nuclear resonance frequency 67.8 MHz) of copolymer composition JEOL make, it measured with following condition.

【0117】

パルス繰返し時間:3秒 pulse repeat time:3 second							
積算回数 number of integrations	: 10, 000回 : 10,000 time						
溶媒 solvent	: オルトジクロロベンゼン/重ベンゼンの混合溶媒(90/10容量%) 90/10 volume % mixed solvent of:ortho di chloro benzene/ heavy benzene						
) 試料濃度) sample concentration	: 120mg/2. 5m : 120 mg/2.5m						溶媒 solvent
測定温度 measurement temperature	: 120°C : 120 *						

この場合、mmmm ペンタッド分率は、 ^{13}C -NMR スペクトルのメチル基領域における分裂ピークの測定により求めた。

また、メチル基領域のピークの帰属は、A.Zambelli et al[Macromolecules 13,267(1980)]に従って行った。

[0118]

(5)透明性(ヘイズ) JIS K6714 に準拠して測定した。

[0119]

(6)熱収縮率 JIS C2318 に準じ、MD 方向および TD 方向の 150 deg C における熱収縮率を測定した。

[0120]

(7)酸素バリア性 JIS K7126 B 法に準じて、酸素透過率測定装置(mocon 社製;OX-TRAN100)を用いて測定した。

測定条件は、25 deg C、0%RH、80%RH および 90%RH の雰囲気下で行った。

[0121]

(8)防湿性(水蒸気バリア性) JIS K7129 B 法に準じて、透湿度測定装置(mocon 社製;PERMATRAN-W TWIN)を用い、40 deg C、90%RH の雰囲気下で測定した。

In this case, as for mmmm pentad content, it sought with measurement of the split peak ^{13}C -nmr spectrum in methyl group domain.

In addition, following to A.Zambelli et al [Macromolecules (0024 - 9297, MAMOBX) 13,267 (1980)], it did assignment of peak of methyl group domain.

[0118]

Conforming to (5) transparency (haze) JIS K6714, it measured.

[0119]

According to (6) heat shrinkage ratio JIS C2 31 8, heat shrinkage ratio in 150 deg C of MD direction and TD direction was measured.

[0120]

It measured according to (7) oxygen barrier property JIS K7126 method B, making use of oxygen permeability measuring apparatus (mocon supplied;OX-TRAN100).

It did measurement condition, under atmosphere of 25 deg C、0%RH、80%RH and 90% RH.

[0121]

According to (8) moisture-proofing property (water vapor barrier property) JIS K7129 method B, making use of moisture permeability measuring apparatus (mocon supplied; Permatran-W TWIN), it measured under atmosphere of 40 deg C、90%RH.

【0122】

(9)コート加工後のフィルム外観 幅30cmの二軸延伸ポリプロピレンフィルムに、以下の条件でコートおよび乾燥硬化させた後のフィルム外観を下記の基準に従い評価した。

(条件)

乾燥方法 : ガイドロールアーチ型熱風ジェットノズル吹付式

[0122]

In biaxially drawn polypropylene film of film external appearance width 30 cm after (9) coating processing, you appraised with condition below film external appearance after coating and drying hardening in accordance with below-mentioned standard.

(condition)

drying method : guide roll arch type hot air jet nozzle spraying system

コート方式:コンマバーコーター方式

coating system: comma bar coater system

コート速度: 18m/min

coating velocity: 18 m/min

乾燥炉長 : 6m

drying oven length: 6 m

設定温度 : 100~140℃

set temperature : 100~140 °C

乾燥時間 : 20秒

drying time : 20 second

(フィルム外観評価)

(film external appearance appraisal)

◎: シワ、カールがほとんど見られない。

You cannot see *: wrinkle, curl for most part.

○: 少しのシワまたはカールが見られる。

○: you can see a little wrinkle or curl.

×: かなりのシワまたはカールが見られる。

You can see X: considerable wrinkle or curl.

【0123】

[0123]

(10)コロナ放電処理

春日電機社製コロナ放電処理機を使用したテスト機を用い、以下の条件で表面処理を行った。

空気雰囲気下のコロナ放電処理も、同様の処理機により行った。

(10) corona treatment

surface treatment was done with condition below making use of tester which uses Kasuga Electric Works Ltd. (DB 69-060-1398) supplied corona discharge treatment machine.

It did also corona treatment under air atmosphere, with similar processor .

導入気体	:窒素または窒素／炭酸ガス	
introduced gas	:nitrogen or nitrogen/carbon dioxide gas	
酸素濃度	:5容量%以下	
oxygen concentration	: 5 volume% or less	
フィルム走行速度	:100m/min	
film running speed	: 100 m/min	
電極	:アルミ3型電極	
electrode	:aluminum type 3 electrode	
電極－フィルム間距離	:2. 0mm	
electrode - film interval	: 2.0 mm	
ジェネレータ	:春日電気社製 AGI	-200
generator	:Kasuga Denki supplied AGI	- 200
処理前ロール温度	:65℃	
Treatment front roll temperature	: 65 *	
有効処理幅	:1, 000mm	
Effective treated width	: 1,000 mm	

【0124】

(11)フレイムプラズマ処理

フリン・バーナー社(米)製フレイムプラズマ処理テスト機を用い、以下の条件で表面処理を行った。

燃料 :天然ガス(空気混合)

バーナー出力 :328~853kcal/m²・min

[0124]

(11) flame plasma treatment

F phosphorus * burner corporation (America) make making use of flame plasma treatment tester, surface treatment was done with condition below.

fuel : natural gas (air mixture)

burner output: 328 - 853 kcal/m²・min

(バーナー幅 1m、1min 当りの燃焼カロリー)

フレーム内炎-フィルム表面間距離:2mm

フィルム走行速度 :100m/min

冷却ロール温度 :38 deg C

有効処理幅 :600mm

【0125】

(12)ブロッキング

2 枚の基材フィルム(12×12cm)の表面処理面と反対面を重ね合せ、全面に 10kg の荷重をかけた状態で、50 deg C、湿度 90%RH の雰囲気下 24 時間放置した。

幅 30mm、長さ 40mm の重なり部分とチャックの掴みしろ(上下チャックにそれぞれフィルム 1 枚ずつ掴む)が残るようにサンプルを切り出し、引張試験機(引張速度;100mm/min、チャック間距離 40mm)によりせん断剥離強度を測定し、下記の基準に従いブロッキング性を評価した。

評 価 せん断剥離強度 (g / cm²)

◎ : 10 未満

○ : 10 以上 30 未満

× : 30 以上

【0126】

(13)表面粗さ(Ra)

デジタルインストルメント社製、走査型プローブ顕微鏡(NanoScopeIIa)を用い、以下の条件で測定し、数回の平均値により中心線表面粗さを求めた。

(combustion calories per burner width 1m、1 min)

intraframe flame -film surface between distance: 2 mm

film running speed :100 m/min

cooling roll temperature :38 deg C

Effective treated width :600 mm

【0125】

(12) blocking

You repeated treated surface and opposite surface of 2 base film (12 X 12 cm) and adjusted, with state which applied load of 10 kg on entire surface, 24 hours under atmosphere of 50 deg C、 humidity 90%RH you left.

In order for exposed core (TRANSLATION STALLEDtop and bottom chuckfilm one layer) of overlapping part and chuck of the width 30 mm、 length 40 mm to remain, sample was cut, shear peel strength was measured due to the tensile tester (strain rate;100 mm/min、 chuck spacing 40 mm), blocking property was appraised in accordance with thebelow-mentioned standard.

【0126】

(13) surface roughness (Ra)

Making use of digital instrument supplied、 scanning probe microscope (NanoScopeIIa), it measured with condition below, itsought center line surface roughness with mean of several times.

モード		: タッピングモー	AFM			
mode		:tapping Mho	AFM			
走査範囲		: 10 μ m × 10	μ m			
scan range		: 10;mu m X 10	;mu m			
探針半径		: 5 ~ 10nm				
probe radius		: 5 - 10 nm				
探針材質		: 単結晶シリコン				

probe material		:single crystal silicon				
走査速度		: 1. 5Hz				
scan rate		: 1.5 Hz				
カンチレバーの自由振幅: 1. 5V						
Free vibration amplitude: 1.5V of cantilever						
カンチレバーのセットポイント: 1. 1 ~ 1. 3V						
Setting point: 1.1~1.3V of cantilever						
カンチレバ	の共振周波	数: 300kHz				
can jp8 lever	resonance cycle	Number: 300 KHz				

【0127】

(14) 接着性

バーコーターにて二軸延伸ポリプロピレンフィルム表面に、乾燥時のコート層厚み約 $3\mu\text{m}$ となるようにコート液をマニュアルコートし、乾燥させた。

室温で 1 日以上放置後、得られた積層フィルムのコート面の中央部分を、X カットテープ法(JIS K5400)に準じ、剥離の程度によって下記の基準に従い評価した。

5:X カット部の剥離無し

4:X カット部の 1 割未満が剥離

3:X カット部の 1 割以上、3 割未満が剥離

2:X カット部の 3 割以上、5 割未満が剥離

1:X カット部の 5 割以上、10 割未満が剥離

0:X カット部の 10 割が剥離

【0128】

(15) シール強度

積層フィルムのシーラント面同士を $5 \times 200\text{mm}$ のヒートシールバーを用い、 150 deg C においてヒートシールした。

ヒートシール圧力 1kg/cm^2 、ヒートシール時間 1.0 秒の条件でシールした試料から 15mm 幅のサンプルを切り取り、引張試験機を用い、引張速度 100mm/min 、サンプル長 40mm(チャック間)で引張強度を測定し、シール強度とした。

【0127】

(14) adhesiveness

In order on biaxially drawn polypropylene film surface, to become coating thickness approximately $3\mu\text{m}$ when drying with bar coater, manual coating it did coating liquid, dried.

1 day or more leaving later, center part of coated surface of multilayer film which is acquired, according to Xcut tape test (JIS K5400) with room temperature, you appraised with extent of exfoliation in accordance with below-mentioned standard.

Exfoliation none of 5:Xcut part

Under 10% of 4:Xcut part exfoliation

10% or more of 3:Xcut part and under 3 tenths exfoliation

3 tenths or more of 2:Xcut part and under 50% exfoliation

50% or more of 1:Xcut part and under 10 tenths exfoliation

10 tenths of 0:Xcut part exfoliation

【0128】

(15) seal intensity

sealant surfaces of multilayer film heat seal was done making use of heat seal bar of $5 \times 200\text{ mm}$, in 150 deg C .

With condition of heat seal pressure 1kg/cm^2 , heat sealing time 1.0 second it cut off sample of 15 mm width from sample which seal is done, it measured tensile strength with strain rate 100 mm/min , sample length 40 mm (chuck spacing) making use of tensile tester, made seal intensity.

結果は5サンプルの平均値とした。

【0129】

(16)ペンタッド分率(mmmm 値)および共重合組成

日本電子製の JNM-GSX-270(¹³C-核共鳴周波数 67.8MHz)を用い、次の条件で測定した。

Result made mean of 5 sample.

[0129]

(16) pentad content (mmmm value) and copolymer composition

Making use of JNM-GSX-270 (<sup>13C-nuclear resonance frequency 67.8 MHz) of JEOL make, it measured with the following condition.

測定モード : 1H-完全デカップリング							
measurement mode : 1H - complete decoupling							
パルス幅 : 7.0マイクロ秒 (C4	5度)						
C4 pulse width : 7.0 microsecond	5 degrees)						
パルス繰返し時間 : 3秒							
pulse repeat time : 3 second							
積算回数 : 10,000回							
number of integrations : 10,000 time							
溶媒 : オルトジクロロベンゼン/重ベンゼン混合溶媒 (90/10容量%) 試料濃度 : 120mg/2.5ml溶媒							
solvent : ortho di chloro benzene/ heavy benzene mixed solvent (90/10 volume %) sample concentration : 120 mg/2.5 ml solvent							
測定温度	: 120°C						
measurement temperature	: 120 *						

この場合、mmmm ペンタッド分率は、¹³C-NMR スペクトルのメチル基領域における分裂ピークの測定により求めた。

また、メチル基領域のピークの帰属は、A.Zambelli et al [Macromolecules 13,267(1980)] に従って行った。

【0130】

実施例 1

表1に示す樹脂Aを、Tダイ押出機を用いて280 deg Cで加熱溶融下シート状に押し出し、チルロール上で冷却固化した後、加熱ロール延伸機によりシート温度 151 deg Cで4.4倍に縦延伸し、続いてテンター横延伸機により158 deg Cで10.5倍に横延伸した後、雰囲気温度 175 deg Cで10秒間熱処理しながら、TD方向に8%の弛緩処理

In this case, as for mmmm pentad content, it sought with measurement of the split peak <sup>13C-nmr spectrum in methyl group domain.

In addition, following to A.Zambelli et al [Macromolecules (0024 - 9297, MAMOBX) 13,267 (1980)], it did assignment of peak of methyl group domain.

[0130]

Working Example 1

resin A which is shown in Table 1, making use of T-die extruder while with sheet temperature 151 deg C longitudinal draw doing in 4.4-fold with 280 deg C in the sheet under heating and melting cooling and solidification after doing, with heated roll stretcher on the extrusion, chill roll, with 158 deg C in 10.5 times transverse drawing after doing, 10 second thermal processing doing with atmospheric

を行い、二軸延伸ポリプロピレンフィルムを得た。

得られた二軸延伸ポリプロピレンフィルムの片面にコロナ処理を施した。

得られた二軸延伸フィルムの評価結果を表 2 に示した。

次いで、テトラエトキシシラン 30 重量部、エタノール 20 重量部、2N 塩酸 1 重量部、水 4 重量部を混合し、室温で 1 時間攪拌した。

次いで、 γ -グリシドキシトリメトキシシラン 3 重量部、ソアノール 20L (日本合成化学社製エチレン-ビニルアルコール水/IPA 溶液) 40 重量部、N,N-ジメチルベンジルアミン 0.15 重量部を加えて攪拌し、コート液 A とした。

上記二軸延伸ポリプロピレンフィルムのコロナ処理面に、上記コート液 A をバーコーターにより乾燥後のコート層厚みが $3\mu\text{m}$ となるようにコートし、表 3 に示した条件で乾燥硬化した。

得られた積層フィルムの評価結果を表 3 に示した。

【0131】

実施例 2、3 および比較例 1、2

表 2 に示した二軸延伸ポリプロピレンフィルムを使用し、表 3 に示した条件で乾燥硬化させた以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、積層フィルムを得た。

評価結果を表 3 に示した。

【0132】

比較例 3

コート剤としてソアノール 20L 単体を使用した以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、積層フィルムを得た。

評価結果を表 3 に示した。

【0133】

【表 1】

temperature 175 deg C continuously with tenter transverse drawing machine , in TD direction 8% relaxation process action, biaxially drawn polypropylene film was acquired.

corona treatment was administered to one surface of biaxially drawn polypropylene film which it acquires.

evaluation result of biaxially drawn film which it acquires was shown in Table 2.

Next, it mixed tetraethoxysilane 30 parts by weight, ethanol 20 parts by weight, 2N hydrochloric acid 1 part by weight, water 4 parts by weight, 1 hour agitated with the room temperature.

Next, it agitated the γ -glycidoxy trimethoxysilane 3 parts by weight, Soarnol 20L (Nippon Synthetic Chemical Industry Co. Ltd. (DB 69-057-5964) supplied ethylene-vinyl alcohol water/IPA solution) including 40 parts by weight, N, N-dimethylbenzylamine 0.15 parts by weight, made coating liquid A.

In corona treated surface of above-mentioned biaxially drawn polypropylene film, above-mentioned coating liquid A in order for coating thickness after drying to become $3\mu\text{m}$ depending upon bar coater , coating it did, with condition which is shown in Table 3 it dried it hardened.

evaluation result of multilayer film which it acquires was shown in Table 3.

【0131】

Working Example 2, 3 and Comparative Example 1, 2

biaxially drawn polypropylene film which is shown in Table 2 was used, other than drying hardening with condition which is shown in Table 3, operation of being similar to Working Example 1 was done, multilayer film was acquired.

evaluation result was shown in Table 3.

【0132】

Comparative Example 3

Other than using Soarnol 20L unit as coating agent, operation of being similar to Working Example 1 was done, multilayer film was acquired.

evaluation result was shown in Table 3.

【0133】

【Table 1】

表 1

樹脂	共重合組成 モル%	MFR g/10min	DSC ヒートアップ ℃	ベンゾイド 分率	添加剤 7-ベンゾイロキノン 剤 重量部
A アロピリン 単独重合体	—	4	165	0.985	M; 0.05
B アロピリン-エチレン ランダム共重合体	エチレン; 0.2	3.2	163	0.973	M; 0.05
C アロピリン-エチレン ランダム共重合体	エチレン; 0.5	3.5	158	0.930	M; 0.05
D アロピリン-エチレン ランダム共重合体	エチレン; 4	7	138	—	M; 0.05

M: 球状メラミン樹脂粒子 (平均粒径 1.5 μ m)

[0134]

[0134]

【表 2】

[Table 2]

表 2

種類	原料樹脂	DSCヒートアップ フィルム ℃	厚み μ m	熱収縮率 MD/TD %	ΔL %	10分処理面 濡れ指数 mN/m
a	A	175	20	2.5/2.0	2	40
b	B	168	20	3.5/2.3	2	42
c	C	163	20	6/8	3	42

[0135]

[0135]

表 3

	基材 フィルム	乾燥硬化条件	酸素透過性 O ₂ RH/60%RH cc/m ² ·day·atm	水蒸気透過性 g/m ² ·day·atm	外観
実施例 1	a	141℃ 2分	2/3	3.8	○
実施例 2	a	131℃ 2分	3/4	4.2	⊗
実施例 3	b	136℃ 2分	3/4	5	○
比較例 1	c	95℃ 2分	5/15	5.5	○
比較例 2	c	131℃ 2分	4/6	5.5	x
比較例 3	a	141℃ 2分	3/15	4.4	○

【表 3】

[Table 3]

[0136]

[0136]

実施例 4

Working Example 4

表 1 に示す樹脂 A を、Tダイ押出機を用いて 280 deg C で加熱溶融下シート状に押出し、チルロール上で冷却固化した後、加熱ロール延伸機によりシート温度 148 deg C で 4.4 倍に縦延伸し、続いてテンター横延伸機により 163 deg C で 9.5 倍

resin A which is shown in Table 1, making use of T-die extruder while with sheet temperature 148 deg C longitudinal draw doing in 4.4 -fold with 280 deg C in the sheet under heating and melting cooling and solidification after doing, with heated roll stretcher on the extrusion, chill roll, with

に横延伸した後、雰囲気温度 168 deg C で 10 秒間熱処理しながら、TD 方向に 8% の弛緩処理を行い、二軸延伸ポリプロピレンフィルムを得た。

その後、フィルムの片面にフレイムプラズマ処理(処理強度;6.8kcal/m²)を行い、20 μm の表面処理基材フィルムを得た。

得られた表面処理基材フィルムの評価結果を表 4 に示した。

次いで、得られた表面処理基材フィルムの表面処理面に、実施例 1 で得られたコート液 A をバーコーターにより乾燥後のコート層厚みが 3 μm となるようにコートし、120 deg C で 2 分間乾燥硬化した。

得られた積層フィルムの評価結果を表 5 に示した。

【0137】

実施例 5、6

表 4 に示す表面処理基材フィルムを使用した以外は、実施例 1 と同様にして積層フィルムを得た。

評価結果を表 5 に示した。

【0138】

実施例 7

実施例 4 で得られた積層フィルムの複合ポリマー層面に、バーコーターを用いてアンカーコート剤(東洋モートン社製 TM329/CAT-8B 100 重量部/100 重量部を、酢酸エチル溶剤にて、不揮発分が 10 重量%となるよう調整)を、乾燥重量で 2g/m² となるようにコートした後、80 deg C で乾燥させた。

さらに、上記アンカーコート層上に 40 μm の無延伸 LLDPE フィルムをドライラミネートして、積層フィルムを得た。

評価結果を表 5 に示した。

【0139】

実施例 8

40 μm の無延伸 LLDPE フィルムの代わりに、25 μm のシーラント CPP(融点 140 deg C、エチレン含量 3 モル%、1-ブテン含量 1 モル%のポリブレン-エチレン-1-ブテン三元ランダム共重合体フィルム)を使用すること以外は、実施例 7 と同様

163 deg C in 9.5 times transverse drawing after doing, 10 second thermal processing doing with atmospheric temperature 168 deg C continuously with tenter transverse drawing machine, in TD direction 8% relaxation process action, biaxially drawn polypropylene film was acquired.

After that, flame plasma treatment (treatment strength; 6.8 kcal/m²) was done in one surface of film, surface treatment base film of 20 μm was acquired.

evaluation result of surface treatment base film which it acquires was shown in Table 4.

In treated surface of surface treatment base film which next, is acquired, coating liquid A which is acquired with Working Example 1 in order for coating thickness after drying to become 3 μm depending upon bar coater, coating it did, with 120 deg C 2 min it dried hardened.

evaluation result of multilayer film which it acquires was shown in Table 5.

【0137】

Working Example 5, 6

Other than using surface treatment base film which is shown in Table 4, multilayer film was acquired to similar to Working Example 1.

evaluation result was shown in Table 5.

【0138】

Working Example 7

In order in composite polymer layer surface of multilayer film which is acquired with Working Example 4, anchor coating agent (Way Toyo Morton Ltd. (DB 69-079-1595) supplied TM329/CAT-8B 100 parts by weight/100 parts by weight, with ethylacetate solvent, nonvolatile fraction becomes 10 weight%, adjustment), to become 2 g/m² with dried weight making use of the bar coater, coating after doing, it dried with 80 deg C.

Furthermore, dry laminate doing nondrawing LLDPE film of 40 μm on the above-mentioned anchor coating, it acquired multilayer film.

evaluation result was shown in Table 5.

【0139】

Working Example 8

Other than thing which uses sealant CPP (propylene-ethylene -1- butene random tercopolymer film of melting point 140 deg C, ethylene content 3 mole %, 1- butene content 1 mole %) of 25 μm in place of nondrawing LLDPE film of 40 μm, multilayer film was acquired to similar to the

にして積層フィルムを得た。

評価結果を表 5 に示した。

【0140】

実施例 9

表 4 に示す表面処理基材フィルムを使用した以外は、実施例 7 と同様にして積層フィルムを得た。

評価結果を表 5 に示した。

【0141】

実施例 10

表 4 に示す表面処理基材フィルムを使用した以外は、実施例 8 と同様にして積層フィルムを得た。

評価結果を表 5 に示した。

【0142】

【表 4】

表 4

表面処理 基材フィルム	樹脂	表面処理順(条件)	濡れ指数 mN/m	表面粗さ (Ra) nm	アポキシング	熱収縮率 MD/TD %	Δλ %
d	A	F処理(8.8)	54	3.0	⊕	2.5/2.2	3
e	B	N処理(50) F処理(7.3)	48 62	3.0	○	3.3/2.3	3
f	A	F処理(8.2)	41	3.3	⊕	2.8/3.0	3
g	A	C処理(10)	40	4.2	○	3.0/3.0	3
h	B	C処理(25)	47	4.8	x	3.4/3.3	3

C処理：空気雰囲気下コロナ放電処理（ ）内 処理密度 $w \cdot \text{min}/\text{m}^2$

N処理：窒素雰囲気下コロナ放電処理（ ）内 処理密度 $w \cdot \text{min}/\text{m}^2$

F処理：フレイムプラズマ処理（ ）内 処理強度 kcal/m^2

【0143】

【表 5】

Working Example 7.

evaluation result was shown in Table 5.

【0140】

Working Example 9

Other than using surface treatment base film which is shown in Table 4, multilayer film was acquired to similar to Working Example 7.

evaluation result was shown in Table 5.

【0141】

Working Example 10

Other than using surface treatment base film which is shown in Table 4, multilayer film was acquired to similar to Working Example 8.

evaluation result was shown in Table 5.

【0142】

[Table 4]

【0143】

[Table 5]

表 5

	表面処理 基材 フィルム	接着性	酸素透過性 80%RH cc/m ² ·day·atm	ヒートシート 強度 kg/15mm
実施例 4	d	4	3	—
実施例 5	e	4	3	—
実施例 6	f	3	3	—
実施例 7	d	4	3	3.8
実施例 8	d	4	3	2.6
実施例 9	g	1	4	2.0
実施例 10	g	1	4	1.5

[0144]

実施例 11

表 1 に示す樹脂 A を、T ダイ押出機を用いて 280 deg C で加熱溶融下シート状に押出し、チルロール上で冷却固化した後、加熱ロール延伸機により 4.4 倍に縦延伸し、続いてテンター横延伸機により 9.5 倍に横延伸した後、雰囲気温度 168 deg C で 10 秒間熱処理しながら、TD 方向に 8% の弛緩処理を行い、二軸延伸ポリプロピレンフィルムを得た。

その後、フィルムの片面にフレームプラズマ処理(処理強度;6.8kcal/m²)を行い、20 μm の表面処理基材フィルムを得た。

次いで、得られた表面処理基材フィルムの表面処理面に、アンカーコート剤(東洋モートン社製 TM329/CAT-8B 100 重量部/100 重量部を、酢酸エチル溶剤にて、不揮発分が 10 重量%となるよう調整)をバーコーターによりマニュアルコートし、100 deg C で 5 分間乾燥させ、さらに室温で一日以上放置し積層フィルムを得た。

アンカーコート層の乾燥重量は、2g/m² であった。

実施例 1 で得られたコート液 A をバーコーターにより乾燥後のコート層厚みが 3 μm となるようにコートし、120 deg C で 2 分間乾燥硬化した。

得られた積層フィルムの評価結果を表 6 に示した。

[0145]

実施例 12、13

表 4 に示す表面処理基材フィルムを使用した以

[0144]

Working Example 11

resin A which is shown in Table 1, making use of T-die extruder while longitudinal draw doing in 4.4 -fold with 280 deg C in sheet under the heating and melting cooling and solidification after doing, with heated roll stretcher on extrusion, chill roll, in 9.5 times transverse drawing after doing, 10 second thermal processing doing with atmospheric temperature 168 deg C continuously with tenter transverse drawing machine, it did 8% relaxation process in TD direction, acquired biaxially drawn polypropylene film.

After that, flame plasma treatment (treatment strength;6.8 kcal/m²) was done in one surface of film, surface treatment base film of 20;mu m was acquired.

Next, in treated surface of surface treatment base film which is acquired, manual coating it did anchor coating agent (Way Toyo Morton Ltd. (DB 69-079-1595) supplied TM329/CAT-8B 100 parts by weight/100 parts by weight, with ethylacetate solvent, nonvolatile fraction becomes 10 weight%,adjustment) with bar coater, 5 min dried with 100 deg C, furthermore one days or more left with room temperature and acquired multilayer film.

dried weight of anchor coating was 2 g/m².

coating liquid A which is acquired with Working Example 1 in order for coating thickness after drying to become 3;mu m depending upon bar coater, coating it did, with 120 deg C 2 min it dried hardened.

evaluation result of multilayer film which it acquires was shown in Table 6.

[0145]

Working Example 12, 13

Other than using surface treatment base film which is shown i T bl 4 i l i l i d i i l W ki

外は、実施例 11 と同様にして積層フィルムを得た。

評価結果を表 6 に示した。

[0146]

実施例 14

アンカーコート剤として、東洋モートン社製 AD335A/CAT-10 100 重量部/6 重量部を、MEK/トルエン 1 重量部/1 重量部の混合溶剤にて、不揮発分が 10 重量%となるよう調整したものを使用する以外は、実施例 11 と同様にして積層フィルムを得た。

評価結果を表 6 に示した。

[0147]

実施例 15、16

表 4 に示す表面処理基材フィルムを使用した以外は、実施例 11 と同様にして積層フィルムを得た。

評価結果を表 6 に示した。

[0148]

実施例 17

実施例 11 と同様な方法で得られた表面処理基材フィルムの表面処理面に、井上金属工業社製テストコーター 3 号機を用い、アンカーコート剤 (東洋モートン社製 TM329/CAT-8B 100 重量部/100 重量部を、酢酸エチル溶剤にて、不揮発分が 10 重量%となるよう調整) を、乾燥重量で 1g/m^2 となるように積層した。

次いで、実施例 1 で得られたコート液 A を、乾燥後のコート層厚みが $3\text{ }\mu\text{m}$ となるようグラビアコートした。

さらに、上記アンカーコート剤を乾燥重量が 2g/m^2 となるように積層し、その上に $40\text{ }\mu\text{m}$ の無延伸 LLDPE フィルムをドライラミネートして、積層フィルムを得た。

評価結果を表 6 に示した。

[0149]

実施例 18

$40\text{ }\mu\text{m}$ の無延伸 LLDPE フィルムの代わりに、 $20\text{ }\mu\text{m}$ のシーラント CPP (融点 140 deg C 、エチレン含量 3 モル%、1-ブテン含量 1 モル%のプロピレン-エチレン-1-ブテン三元ランダム共重合体フィルム) を使用すること以外は、実施例 17 と同様

in Table 4, multilayer film was acquired to similar to Working Example 11.

evaluation result was shown in Table 6.

[0146]

Working Example 14

As anchor coating agent, Toyo Morton Ltd. (DB 69-079-1595) supplied AD335A/CAT-10 100 parts by weight/6 parts by weight, in order with mixed solvent of the MEK/toluene 1 part by weight/1 part by weight, for nonvolatile fraction to become 10 weight%, other than using those which were adjusted, multilayer film was acquired to similar to Working Example 11.

evaluation result was shown in Table 6.

[0147]

Working Example 15, 16

Other than using surface treatment base film which is shown in Table 4, multilayer film was acquired to similar to Working Example 11.

evaluation result was shown in Table 6.

[0148]

Working Example 17

In order in treated surface of surface treatment base film which is acquired with Working Example 11 and same method, anchor coating agent (Way Toyo Morton Ltd. (DB 69-079-1595) supplied TM329/CAT-8B 100 parts by weight/100 parts by weight, with ethylacetate solvent, nonvolatile fraction becomes 10 weight%, adjustment), to become 1 g/m^2 with dried weight making use of Inoue metal industry supplied test coater 3 number machine, it laminated.

Next, in order coating liquid A which is acquired with Working Example 1, for coating thickness after drying to become $3\text{ }\mu\text{m}$ gravure coating it did.

Furthermore, above-mentioned anchor coating agent was laminated in order for the dried weight to become 2 g/m^2 , nondrawing LLDPE film of $40\text{ }\mu\text{m}$ dry laminate was done on that, multilayer film was acquired.

evaluation result was shown in Table 6.

[0149]

Working Example 18

Other than thing which uses sealant CPP (propylene-ethylene-1-butene random tercopolymer film of melting point 140 deg C , ethylene content 3 mole %, 1-butene content 1 mole %) of $20\text{ }\mu\text{m}$ in place of nondrawing LLDPE film of $40\text{ }\mu\text{m}$, multilayer film was acquired to similar to the

にして積層フィルムを得た。

評価結果を表 6 に示した。

【0150】

実施例 19

表 4 に示す表面処理基材フィルムを使用した以外は、実施例 17 と同様にして積層フィルムを得た。

評価結果を表 6 に示した。

【0151】

実施例 20

表 4 に示す表面処理基材フィルムを使用した以外は、実施例 18 と同様にして積層フィルムを得た。

評価結果を表 6 に示した。

【0152】

実施例 21

実施例 11 と同様な方法で得られた表面処理基材フィルムの表面処理面に、井上金属工業社製テストコーター3号機を用い、アンカーコート剤(東洋モートン社製 AD335A/CAT-10 100 重量部/6 重量部を、MEK/トルエン 1 重量部/1 重量部の混合溶剤にて、不揮発分が 10 重量%となるよう調整)を、乾燥重量で 1g/m^2 となるように積層した。

次いで、実施例 1 で得られたコート液 A を、乾燥後のコート層厚みが $3\mu\text{m}$ となるようグラビアコートした。

さらに、アンカコート剤(東洋モートン社製 TM329/CAT-8B 100 重量部/100 重量部を、酢酸エチル溶剤にて、不揮発分が 10 重量%となるよう調整)を乾燥重量が 2g/m^2 となるように積層し、その上に $40\mu\text{m}$ の無延伸 LLDPE フィルムをドライラミネートして、積層フィルムを得た。

結果を表 6 に示した。

【0153】

実施例 22

$40\mu\text{m}$ の無延伸 LLDPE フィルムの代わりに、 $20\mu\text{m}$ のシーラント CPP(融点 140deg C 、エチレン含量 3 モル%、1-ブテン含量 1 モル%のプロピレン-エチレン-1-ブテン三元ランダム共重合体フィルム)を使用すること以外は、実施例 21 と同様

Working Example 17.

evaluation result was shown in Table 6.

【0150】

Working Example 19

Other than using surface treatment base film which is shown in Table 4, multilayer film was acquired to similar to Working Example 17.

evaluation result was shown in Table 6.

【0151】

Working Example 20

Other than using surface treatment base film which is shown in Table 4, multilayer film was acquired to similar to Working Example 18.

evaluation result was shown in Table 6.

【0152】

Working Example 21

In order in treated surface of surface treatment base film which is acquired with Working Example 11 and same method, anchor coating agent (Way Toyo Morton Ltd. (DB 69-079-1595) supplied AD335A/CAT-10 100 parts by weight/6 parts by weight, with mixed solvent of MEK/toluene 1 part by weight/1 part by weight, nonvolatile fraction becomes 10 weight%, adjustment), to become 1g/m^2 with dried weight making use of Inoue metal industry supplied test coater 3 number machine, it laminated.

Next, in order coating liquid A which is acquired with Working Example 1, for coating thickness after drying to become $3\mu\text{m}$ gravure coating it did.

Furthermore, anchor coating agent (Way Toyo Morton Ltd. (DB 69-079-1595) supplied TM329/CAT-8B 100 parts by weight/100 parts by weight, with ethylacetate solvent, nonvolatile fraction becomes 10 weight%, adjustment) was laminated in order for dried weight to become 2g/m^2 , nondrawing LLDPE film of $40\mu\text{m}$ dry laminate was done on that, multilayer film was acquired.

Result was shown in Table 6.

【0153】

Working Example 22

Other than thing which uses sealant CPP (propylene-ethylene-1-butene random tercopolymer film of melting point 140deg C , ethylene content 3 mole %, 1-butene content 1 mole %) of $20\mu\text{m}$ in place of nondrawing LLDPE film of $40\mu\text{m}$, multilayer film was acquired to similar to the

にして積層フィルムを得た。

結果を表 6 に示した。

【0154】

実施例 23

表 4 に示す表面処理基材フィルムを使用した以外は、実施例 21 と同様にして積層フィルムを得、評価した。

結果を表 6 に示した。

【0155】

実施例 24

表 4 に示す表面処理基材フィルムを使用した以外は、実施例 22 と同様にして積層フィルムを得、評価した。

結果を表 6 に示した。

【0156】

【表 6】

表 6

実施例	表面処理 基材 フィルム	接着性	酸素バリア性 80%RH cc/m ² ·day·atm	ヒートシール 強度 kg/15mm
実施例 11	d	4	—	—
実施例 12	e	5	—	—
実施例 13	f	3	—	—
実施例 14	d	4	—	—
実施例 15	g	2	—	—
実施例 16	h	3	—	—
実施例 17	d	4	2	3.5
実施例 18	d	4	3	2.5
実施例 19	g	2	3	2.8
実施例 20	g	1	4	2.0
実施例 21	d	4	2	3.3
実施例 22	d	4	3	2.4
実施例 23	g	2	3	2.4
実施例 24	g	1	4	1.8

【0157】

実施例 25

表 1 に示す樹脂 A を、T ダイ押出機を用いて 280 deg C で加熱溶融下シート状に押し出し、チルロール上で冷却固化した後、加熱ロール延伸機により 4.4 倍に縦延伸し、一軸延伸シートを得た。

Working Example 2 1.

Result was shown in Table 6.

【0154】

Working Example 2 3

Other than using surface treatment base film which is shown in Table 4, you obtained multilayer film to similar to Working Example 2 1, appraised.

Result was shown in Table 6.

【0155】

Working Example 2 4

Other than using surface treatment base film which is shown in Table 4, you obtained multilayer film to similar to Working Example 2 2, appraised.

Result was shown in Table 6.

【0156】

[Table 6]

【0157】

Working Example 2 5

resin A which is shown in Table 1, making use of T-die extruder the longitudinal draw it did in 4.4 -fold with 280 deg C in sheet under heating and melting cooling and solidification after doing, with heated roll stretcher on extrusion, chill roll, acquired the uniaxial drawing sheet.

酸変性ポリオレフィン層として、表 1 に示す樹脂 D とユーメックス 1001(三洋化成工業社製無水マレイン酸変性ポリプロピレン:不飽和有機酸無水物に由来する単量体単位 0.5wt%)との混合樹脂(D/ユーメックス 1001=80/20(wt%/wt%))を、T ダイ押出機により、230 deg C で加熱熔融下シート状に押出してチルロール上にて、前記一軸延伸シートに貼り合せて二層シートを得、続いてテンター横延伸機により 9.5 倍に横延伸した後、雰囲気温度 168 deg C で 10 秒間熱処理しながら、TD 方向に 8%の弛緩処理を行い、二軸延伸ポリプロピレンフィルムを得た。

その後、酸変性ポリオレフィン層側表面にフレームプラズマ処理(処理強度:6.5kcal/m²)を行い、表 7 に記載の 20 μm の表面処理基材フィルム i を得た。

得られたフィルムの表面処理面に、実施例 1 で得られたコート液 A をバーコーターにて乾燥後のコート層厚みが 3 μm となるようにコートし、120 deg C で 2 分間乾燥させて積層フィルムを得た。

各種評価結果を表 8 に示した。

【0158】

実施例 26~28

表 1 に示す樹脂および表 7 に示す表面処理基材フィルムを使用した以外は、実施例 25 と同様にして積層フィルムを得た。

評価結果を表 8 に示した。

【0159】

実施例 29

表 1 に示す樹脂 A を、T ダイ押出機を用いて、280 deg C で加熱熔融下シート状に押し出し、チルロール上で冷却固化した後、加熱ロール延伸機により 4.4 倍に縦延伸し一軸延伸シートを得た。

表 1 に示す樹脂 D とタフマー XR110T(三井化学社製プロピレン-ブテン-1 共重合体)との混合樹脂(D/XR110T=80/20(wt%/wt%))を T ダイ押出機により、230 deg C で加熱熔融下シート状に押し出してチルロール上にて、前記一軸延伸シートに貼り合せて二層シートを得、続いてテンター横延伸機により 9.5 倍に横延伸した後、雰囲気温度 168 deg C で 10 秒間熱処理しながら、TD 方向に 8%の弛緩処理を行い、二軸延伸ポリプロピレンフィルムを得た。

As acid-modified polyolefin layer, while resin D and Youmex 1001 which are shown in the Table 1 (monomer unit 0.5 wt% which derives in Sanyo Chemical Industries Ltd. (DB 69-053-8137) supplied maleic anhydride-modified polypropylene:unsaturated organic acid anhydrous ones) with doing to push out to sheet under heating and melting with 230 deg C, with T-die extruder, on chill roll, pasting mixed resin (D/Youmex 1001=80/20 (wt%/wt%)), in the aforementioned uniaxial drawing sheet and obtaining two layers sheet together, in 9.5 times transverse drawing after doing, 10 second thermal processing doing with atmospheric temperature 168 deg C continuously with tenter transverse drawing machine, 8% relaxation process was done in TD direction, biaxially drawn polypropylene film was acquired.

After that, flame plasma treatment (treatment strength;6.5 kcal/m²) was done in acid-modified polyolefin layer side surface, surface treatment base film i of 20;mu m which are stated in Table 7 was acquired.

In treated surface of film which it acquires, in order for coating thickness after drying to become 3;mu m with bar coater, coating it did coating liquid A which is acquired with Working Example 1, 2 min dried with 120 deg C and acquired multilayer film.

Various evaluation result were shown in Table 8.

【0158】

Working Example 2 6~28

Other than using resin which is shown in Table 1 and surface treatment base film which is shown in Table 7, multilayer film was acquired to similar to the Working Example 2 5.

evaluation result was shown in Table 8.

【0159】

Working Example 2 9

longitudinal draw it did in 4.4 -fold after doing, with heated roll stretcher on the extrusion, chill roll resin A which is shown in Table 1, making use of T-die extruder, with 280 deg C in sheet under heating and melting cooling and solidification and acquired the uniaxial drawing sheet.

resin D and Tafmer XR110 T which are shown in Table 1 (Mitsui Chemicals Inc. (DB 69-056-7037) supplied propylene-butene-1 copolymer) with doing to push out mixed resin (D/XR110 T=80/20 (wt%/wt%)) to sheet under heating and melting with 230 deg C with T-die extruder, while on chill roll, pasting in aforementioned uniaxial drawing sheet and obtaining two layers sheet together, in 9.5 times transverse drawing after doing, 10 second thermal processing doing with atmospheric temperature 168 deg C continuously with tenter transverse drawing machine, in TD direction 8% relaxation process action biaxially drawn polypropylene film was

その後、フィルムの片面に窒素雰囲気下コロナ放電処理(処理密度;48w・min/m²)を施し、さらにフレームプラズマ処理(処理強度;6kcal/m²)を行い、表7に記載の20μmの表面処理基材フィルム1を得た。

得られたフィルムの表面処理面に、実施例1で得られたコート液Aをバーコーターにて乾燥後のコート層厚みが3μmとなるようにコートし、120 deg Cで2分間乾燥させて、積層フィルムを得た。

各種評価結果を表8に示した。

[0160]

実施例 30

表1に示す樹脂B、表1に示す樹脂Dとユーメックス 1010(三洋化成工業社製無水マレイン酸変性ポリプロピレン・不飽和有機酸無水物に由来する単量体単位 1.0 重量%)との混合樹脂(D/ユーメックス 1010=80/20(wt%/wt%))を多層Tダイ押出機を用いて、280 deg Cで加熱熔融下シート状に押し出し、チルロール上で冷却固化した後、加熱ロール延伸機により5倍に縦延伸し、続いてテンター横延伸機により9.5倍に横延伸した後、雰囲気温度168 deg Cで10秒間熱処理しながら、TD方向に8%の弛緩処理を行い、二軸延伸ポリプロピレンフィルムを得た。

その後、フィルムの片面に窒素雰囲気下コロナ放電処理(処理密度;50w・min/m²)を行い、表7に記載の20μmの表面処理基材フィルムmを得た。

得られたフィルムの表面処理面に、実施例1で得られたコート液Aをバーコーターにて乾燥後のコート層厚みが3μmとなるようにコートし、120 deg Cで2分間乾燥させて、積層フィルムを得た。

各種評価結果を表8に示した。

[0161]

実施例 31

実施例30と同様な方法で得られた表面処理基材フィルムmの表面処理面に、井上金属工業社製テストコーター3号機を用い、実施例1で得られたコート液Aを乾燥後のコート層厚みが3

process action, biaxially drawn polypropylene film was acquired.

After that, corona treatment (Treatment density;48w*min/m²) under nitrogen atmosphere was administered to one surface of film, furthermore flame plasma treatment (treatment strength;6 kcal/m²) was done, surface treatment base film l of 20;mu m which are stated in Table 7 was acquired.

In treated surface of film which it acquires, in order for coating thickness after drying to become 3;mu m with bar coater, coating it did coating liquid A which is acquired with Working Example 1, 2 min dried with 120 deg C, acquired multilayer film.

Various evaluation result were shown in Table 8.

[0160]

Working Example 30

While resin D and Youmex 1010 which are shown in resin B, Table 1 which is shown in Table 1 (monomer unit 1.0 weight% which derives in Sanyo Chemical Industries Ltd. (DB 69-053-8137) supplied maleic anhydride-modified polypropylene *unsaturated organic acid anhydrous ones) with longitudinal draw doing mixed resin (D/Youmex 1010=80/20 (wt%/wt%)) in 5 times after doing, with heated roll stretcher on extrusion, chill roll making use of multilayer T-die extruder, with 280 deg C in sheet under heating and melting cooling and solidification, in 9.5 times the transverse drawing after doing, 10 second thermal processing doing with atmospheric temperature 168 deg C continuously with the tenter transverse drawing machine, in TD direction 8% relaxation process action, biaxially drawn polypropylene film was acquired.

After that, corona treatment (Treatment density;50w*min/m²) under nitrogen atmosphere was done in one surface of the film, surface treatment base film m of 20;mu m which are stated in Table 7 was acquired.

In treated surface of film which it acquires, in order for coating thickness after drying to become 3;mu m with bar coater, coating it did coating liquid A which is acquired with Working Example 1, 2 min dried with 120 deg C, acquired multilayer film.

Various evaluation result were shown in Table 8.

[0161]

Working Example 31

In treated surface of surface treatment base film m which is acquired with Working Example 30 and the same method, coating liquid A which is acquired with Working Example 1 making use of the Inoue metal industry supplied test coater 3

μm となるようグラビアコートした。

さらに、アンカーコート剤を乾燥重量(東洋モートン社製 TM329/CAT-8B 100 重量部/100 重量部を、酢酸エチル溶剤にて、不揮発分が 10 重量%となるよう調整)が $2\text{g}/\text{m}^2$ となるように積層し、その上に $40\mu\text{m}$ の無延伸 LLDPE フィルムをドライラミネートして積層フィルムを得た。

評価結果を表 8 に示した。

[0162]

実施例 32

$40\mu\text{m}$ の無延伸 LLDPE フィルムの代わりに、 $25\mu\text{m}$ のシーラント CPP(融点 140 deg C 、エチレン含量 3 モル%、1-ブテン含量 1 モル%のプロピレン-エチレン-1-ブテン三元ランダム共重合体フィルム)を使用し、実施例 25 と同様な方法で得られた表面処理基材フィルム i を使用すること以外は、実施例 31 と同様にして積層フィルムを得た。

評価結果を表 8 に示した。

[0163]

[表 7]

表 7

表面処理 基材 フィルム	樹脂 層構成 μm	表面処理順(条件)	濡れ指数 mN/m	表面粗さ (Ra) nm	ブロッキング	熱収縮率 MD/TD %	$\Delta\lambda$ %
i	A/D1 18/2	F 処理 (6.5)	5.4	2.3	⊕	3.5/4.0	4
j	B/D1 18/2	①N 処理 (48) ②F 処理 (7)	4.8 6.1	2.7	○	3.8/4.4	4
k	A/D1 18/2	F 処理 (5.8)	4.1	2.5	⊕	3.2/3.5	4
l	A/D2 18/2	①N 処理 (48) ②F 処理 (6)	4.8 5.9	3.0	⊕	4.5/4.8	4
m	D1/B/D1 2/18/2	N 処理 (50)	5.2	3.7	○	4.5/4.3	4
n	B/D1 18/2	C 処理 (23)	4.7	5.0	x	4.2/4.8	3

D1 : D + ユーメックス

D2 : D + タフマー-XR110T

C 処理 : 空気雰囲気下コロナ放電処理 () 内 処理密度 $\text{w} \cdot \text{min}/\text{m}^2$

N 処理 : 窒素雰囲気下コロナ放電処理 () 内 処理密度 $\text{w} \cdot \text{min}/\text{m}^2$

F 処理 : フレームプラズマ処理 () 内 処理強度 kcal/m^2

[0164]

number machine, was done in order for coating thickness after drying to become $3\mu\text{m}$, gravure coating.

Furthermore, anchor coating agent was laminated in order for dried weight (Way Toyo Morton Ltd. (DB 69-079-1595) supplied TM329/CAT-8B 100 parts by weight/100 parts by weight, with ethylacetate solvent, nonvolatile fraction becomes 10 weight%, adjustment) to become $2\text{g}/\text{m}^2$, nondrawing LLDPE film of $40\mu\text{m}$ dry laminate was done on that and multilayer film was acquired.

evaluation result was shown in Table 8.

[0162]

Working Example 32

sealant CPP (propylene-ethylene-1-butene random tercopolymer film of melting point 140 deg C , ethylene content 3 mole %, 1-butene content 1 mole %) of $25\mu\text{m}$ was used in place of nondrawing LLDPE film of $40\mu\text{m}$, other than thing which uses surface treatment base film i which is acquired with Working Example 25 and same method, multilayer film was acquired to similar to the Working Example 31.

evaluation result was shown in Table 8.

[0163]

[Table 7]

[0164]

【表 8】

[Table 8]

表 8

実施例	表面処理 フィルム	接着性	酸素バリア性 80%RH cc/m ² ·day·atm	引張強度 kg/15mm
実施例 25	i	5	3	—
実施例 26	j	5	3	—
実施例 27	k	5	3	—
実施例 28	n	3	4	—
実施例 29	l	5	3	—
実施例 30	m	5	3	—
実施例 31	m	5	3	3.8
実施例 32	i	5	3	3.0

【0165】

[0165]

実施例 33

Working Example 33

表 9、表 10 に示した二軸延伸ポリプロピレンフィルム(X 層)の表面処理面に、アンカーコート剤(東洋モートン社製 TM329/CAT-8B 100 重量部/100 重量部を、酢酸エチル溶剤にて、不揮発分が 10 重量%となるよう調整)をバーコーターにより乾燥重量が 2g/m²となるようにコートし、90 deg C で 5 分間乾燥させた後、該アンカーコート面上に、実施例 1 で得られたコート液 A をバーコーターによりコートし、120 deg C で 5 分間乾燥硬化させた(Y 層)。

In treated surface of biaxially drawn polypropylene film (X layer) which is shown in Table 9、Table 10, anchor coating agent (Way Toyo Morton Ltd. (DB 69-079-1595) supplied TM329/CAT-8B 100 parts by weight/100 parts by weight, with ethylacetate solvent, nonvolatile fraction becomes 10 weight%, adjustment) in order for dried weight to become 2 g/m² depending upon bar coater, the coating it did, 5 min drying later and on said anchor coated surface, coating it did coating liquid A which is acquired with Working Example 1 with 90 deg C with the bar coater, with 120 deg C 5 min it dried hardened (Y layer).

該硬化面上に、さらに、上記と同様に同じアンカーコート剤を用いて、表 9、表 11 に示した熱可塑性樹脂フィルム(Z 層)をドライラミネートし、積層フィルムを得た。

On said hardening aspect, furthermore, in same way as description above thermoplastic resin film (Z layer) which is shown in Table 9、Table 11 making use of same anchor coating agent, dry laminate was done, multilayer film was acquired.

得られた積層フィルムの評価結果を表 12 に示した。

evaluation result of multilayer film which it acquires was shown in Table 12.

【0166】

[0166]

実施例 34

Working Example 34

表 9~表 11 に示した二軸延伸ポリプロピレンフィルム、熱可塑性樹脂フィルムを使用すること以外は、実施例 33 と同様の操作を行い、積層フィルムを得た。

Other than thing which uses biaxially drawn polypropylene film、thermoplastic resin film which shows in the Table 9~Table 11, operation of being similar to Working Example 33 was done, multilayer film was acquired.

評価結果を表 12 に示した。

evaluation result was shown in Table 12.

【0167】

[0167]

比較例 4

Comparative Example 4

コート剤としてソアノール 20L 単体を使用した以外は、実施例 33 と同様の操作を行い、積層フィルムを得た。

Other than using Soarnol 20L unit as coating agent, operation of being similar to Working Example 33 was done, multilayer film was acquired.

ルムを得た。

評価結果を表 11 に示した。

【0168】

比較例 5

モンモリロナイト(クニミネ工業社製クニピア F)をイオン交換水に 1wt%となるように、超音波分散させた(B 液)。

ポリビニルアルコール(日本合成化学社製ゴーセノール NL05)をイオン交換水に 1wt%になるように加熱溶解させた(C 液)。

B 液および C 液を等量混合し、コート液とした。

上記コート液を使用すること以外は、実施例 33 と同様の操作を行い、積層フィルムを得た。

評価結果を表 11 に示した。

【0169】

【表 9】

表 9

種類	樹脂	共重合組成 モル%	MFR g/10min	DSC ヒートアップ ℃	ヘンリット 分率
E	ポリプロピレン	—	4	165	0.980
F	エチレン-プロピレン ランダム共重合体	エチレン; 4	8	140	—
G	低密度ポリエチレン	1-ブテン; 7	2 (190℃)	120	—

【0170】

【表 10】

表 10

表面処理 基材フィルム	樹脂	表面処理順 (条件)	濡れ指数 mN/m	表面粗さ (Ra) nm	アモキシジン	熱収縮率 MD/TD %	Δλ %
○	E	N 処理 (50)	47	3.0	◎	2.8/3.5	3

N 処理: 窒素雰囲気下コロナ放電処理 () 内 処理密度 $w \cdot \text{min}/\text{m}^2$

【0171】

【表 11】

film was acquired.

evaluation result was shown in Table 11.

【0168】

Comparative Example 5

montmorillonite (DANA 71.3.1a.2) (Kunimine Industries Co. Ltd. (DB 69-063-2427) supplied Kunipia F) was done in order to become 1 wt% in deionized water, the ultrasonic dispersing, (Bliquid).

polyvinyl alcohol (Nippon Synthetic Chemical Industry Co. Ltd. (DB 69-057-5964) supplied Gohsenol NL05) was done in order in deionized water to become 1 wt%, the thermal decomposition, (Cliquid).

equivalent it mixed Bliquid and Cliquid, made coating liquid.

Other than thing which uses above-mentioned coating liquid, the operation of being similar to Working Example 33 was done, multilayer film was acquired.

evaluation result was shown in Table 11.

【0169】

[Table 9]

【0170】

[Table 10]

【0171】

[Table 11]

表 1 1

種類	原料樹脂	フィルム厚み μm	伸率 %	表面処理面 濡れ指数 mN/m
p ; 無延伸フィルム	F	30	3.5	40
q ; 無延伸フィルム	G	50	4	42

【0172】

【0172】

【表 12】

【Table 12】

表 1 2

	樹脂層 X層/Z層	Y層厚み dry μm	酸素バリア性 0%RH/90%RH $\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$	水蒸気バリア性 $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$
実施例 33	o/p	2	2.5/9	3.0
実施例 34	o/q	2	2.5/8	2.4
比較例 4	o/p	2	4/26	3.7
比較例 5	o/p	1	1/20	2.7

【0173】

上記したように、本発明の積層フィルムは、優れた高湿度下での酸素バリア性と防湿性を示す。

一方、比較例 4 のように、水溶性高分子のみを用いた場合、および、比較例 5 のように層状無機化合物を含む樹脂を用いた場合では、十分な高湿度下での酸素バリア性と防湿性とを兼ね備えることができない。

【0174】

実施例 35

帯電防止剤としてミリスチン酸ジエタノールアミド 0.5 重量% 含んだポリプロピレン (MFR;4g/10min、融点;165 deg C、ペンタッド分率;0.980)を原料とし T ダイ押出機を用いて 280 deg C で加熱溶融下シート状に押し出し、チルロール上で冷却固化した後、加熱ロール延伸機により 4.4 倍に縦延伸し、続いてテンター横延伸機により 9.5 倍に横延伸した後、雰囲気温度 168 deg C で 10 秒間熱処理しながら、TD 方向に 8% の弛緩処理を行い、二軸延伸ポリプロピレンフィルムを得た。

その後、フィルムの片面に窒素雰囲気下コロナ放電処理(処理密度;50w・min/m²)を行い、熱収縮率 MD/TD;3.2%/4.2%、濡れ指数;48mN/m、

【0173】

As inscribed, multilayer film of this invention shows oxygen barrier property and moisture-proofing property under high humidity which is superior.

On one hand, like Comparative Example 4, when only water soluble polymer is used, and, like Comparative Example 5 with when resin which includes layer inorganic compound is used, the oxygen barrier property and moisture-proofing property under sufficient high humidity are held, it is not possible.

【0174】

Working Example 35

While myristic acid diethanol amide 0.5 weight% designating polypropylene (MFR;4 g/10 min、melting point;165 deg C、pentad content;0.980) which is included as starting material as antistatic agent and longitudinal draw doing in 4.4 -fold with 280 deg C in sheet under heating and melting cooling and solidification after doing, with heated roll stretcher on extrusion、chill roll making use of T-die extruder, in 9.5 times the transverse drawing after doing, 10 second thermal processing doing with atmospheric temperature 168 deg C continuously with the tenter transverse drawing machine , 8% relaxation process was done in TD direction, biaxially drawn polypropylene film was acquired.

After that, corona treatment (Treatment density;50w* min/m²) under nitrogen atmosphere was done in one surface of the film, surface treatment base film of heat shrinkage ratio

20 μ m の表面処理基材フィルムを得た。

該表面処理基材フィルムの処理面にバーコーターで乾燥膜厚が 1 μ m となるようにアンカーコート剤(東洋モートン社製;主剤 AD335AE 100 重量部/硬化剤 CAT-10 10 重量部)をコートした後、実施例 1 で得られたコート液 A をバーコーターで乾燥後のコート層厚みが 3 μ m となるようコートした。

該コート面上にさらに、上記と同様のアンカーコート処理を施した後、帯電防止剤としてミリスチン酸ジエタノールアミド 0.3 重量%含んだランダムポリプロピレン(MFR;7g/10min、融点;140 deg C、エチレン含量 2wt%)を原料とした、50 μ m の両面コロナ処理(濡れ指数;40mN/m(強処理)および 37mN/m(弱処理))無延伸ポリプロピレンフィルムをドライラミネートし、積層フィルムを得た。

評価結果を表 13 に示した。

また、上記積層フィルムを無延伸ポリプロピレンフィルム側が内側となるようにして包装体を作成し、削り節を入れたが、内装面への付着はなかった。

[0175]

【表 13】

表 13

	フィルム厚み μ m	酸素透過度 O ₂ TR/90%RH	表面固有抵抗 log Ω
実施例 35	75	1/5	10.8

[0176]

【発明の効果】

本発明の積層フィルムは、特定の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを基材フィルムとし、該基材フィルムの少なくとも片面に、特定の組成物がゾル-ゲル法により重縮合して得られた複合ポリマー層を積層することにより、酸素バリア性や酸素バリア性の湿度依存性が良好であることのみならず、コート加工やシーラントラミネート後の熱シール加工後の外観・仕上がりに関しても優れた積層フィルムである。

従って、本発明の積層フィルムは、ガスバリアフィルムとして好適であるだけでなく、広く食品包装用フィルムとして有用である。

MD/TD;3.2%/4.2%、wetting index;48 mN/m、20 μ m was acquired.

In order in treated surface of said surface treatment base film for dry film thickness to become 1 μ m with bar coater, coating after doing anchor coating agent (Toyo Morton Ltd. (DB 69-079-1595) supplied; primary agent AD335AE 100 parts by weight/curing agent CAT-10 10 parts by weight), coating liquid A which is acquired with Working Example 1 was done in order for coating thickness after drying to become 3 μ m with bar coater, coating.

myristic acid diethanol amide 0.3 wt% random polypropylene (MFR;7 g/10 min、melting point;140 deg C、ethylene content 2 wt%) which is included was designated as starting material furthermore, after administering anchor coating which is similar to description above, as antistatic agent on said coated surface, the both surfaces corona treatment (wetting index;40 mN/m (Strong treatment) and 37 mN/m (Weak treatment)) undrawn polypropylene film of 50 μ m dry laminate was done, multilayer film was acquired.

evaluation result was shown in Table 13.

In addition, it drew up packaging above-mentioned multilayer film that undrawn polypropylene film side becomes inside, shaved and inserted paragraph, but there was not deposit to internally mounting aspect.

[0175]

[Table 13]

[0176]

[Effects of the Invention]

humidity dependence of oxygen barrier property and oxygen barrier property being satisfactory by laminating composite polymer layer where multilayer film of this invention designates specific biaxially drawn polypropylene film as base film, said substrate film at least in one surface, specific composition condensation polymerization does with sol-gel method and acquires, furthermore, In regard to external appearance * finishing after hot seal processing after coating processing and sealant laminating it is a multilayer film which is superior.

Therefore, as for multilayer film of this invention, it is useful not only it is ideal as gas barrier film, widely as food packaging film.

JP2000233478A

2000-8-29